

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УО «Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский
университет»

А.И.ЖЕБЕНТЯЕВ

ЛАБОРАТОРНОЕ РУКОВОДСТВО ПО ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 1

Рекомендовано учебно-методическим объединением
по высшему медицинскому, фармацевтическому образованию
Республики Беларусь в качестве пособия для
студентов учреждений высшего образования, обучающихся по
специальности 1-79 01 08 «Фармация»

Витебск 2019

УДК 340.67
ББК 52.84я7
Ж 44

Р е ц е н з е н т ы:

Кафедра фармацевтической химии УО «Белорусский государственный медицинский университет» (заведующий кафедрой – кандидат фармацевтических наук, доцент Яранцева Н.Д.);

Талуть И.Е., государственный медицинский судебный эксперт-химик, кандидат химических наук, доцент, Управление Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь по Витебской области.

Жебентяев, А.И.

Ж 44 Лабораторное руководство по токсикологической химии, часть 1. Пособие / А.И. Жебентяев. – Витебск: ВГМУ, 2019– 146 с.

ISBN 978-985-466-912-0

В пособии к каждому лабораторному занятию дан перечень вопросов, приведены примеры тестовых заданий и ситуационных задач, а также методики выполнения реакций обнаружения и количественного определения изучаемых токсических веществ.

В «Приложении» приводятся правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории, образец составления заключения эксперта, токсикологические характеристики некоторых токсических веществ и другие справочные данные.

Пособие предназначено для студентов фармацевтического факультета и соответствует действующей учебной программе.

УДК 340.67
ББК 52.84я7

ISBN 978-985-466-912-0

© Жебентяев А.И., 2019
© УО «Витебский государственный
медицинский университет», 2019

Знания людей всегда
соразмерны их желанию
учиться.

Клод Гельвеций

ПРЕДИСЛОВИЕ

Токсикологическая химия – фармацевтическая дисциплина, которая занимается изучением свойств токсических веществ, разработкой методов изолирования, качественного обнаружения и количественного определения токсических веществ в биоматериале и объектах окружающей среды.

Лабораторные занятия по токсикологической химии на 4 и 5 курсах фармацевтического факультета проводятся в соответствии с действующей учебной программой и классификацией токсических веществ по методам изолирования. К основным методам изолирования токсических веществ относятся минерализация, перегонка с водяным паром и извлечение полярными растворителями. На лабораторных занятиях студенты осваивают методики изолирования, обнаружения и количественного определения токсических веществ, являющихся наиболее частой причиной отравлений.

Проведение тестового контроля позволяет определить исходный уровень знаний студентов, после чего они получают допуск к выполнению лабораторных работ.

По основным группам токсических веществ (металлические и летучие яды, лекарственные и наркотические вещества) студенты выполняют химико-токсикологическое исследование с последующим составлением заключения эксперта. Перед выполнением такого исследования студентам предлагается ситуационная задача, при решении которой необходимо правильно составить план химико-токсикологического исследования биологического материала на наличие токсических веществ.

Проведение предварительного отбора или «скрининга» токсических веществ основано на применении химического или инструментальных методов. Более совершенным и доступным является скрининг лекарственных и наркотических веществ на основе ТСХ. Этот метод

является экспрессным и высокочувствительным, позволяет выявить из большого круга исследуемых веществ одно или несколько веществ. На двух лабораторных занятиях студенты 5 курса фармацевтического факультета проводят ТСХ-скрининг лекарственных веществ (барбитураты, алкалоиды, синтетические лекарственные вещества слабоосновного и основного характера), выделенных из биологического материала.

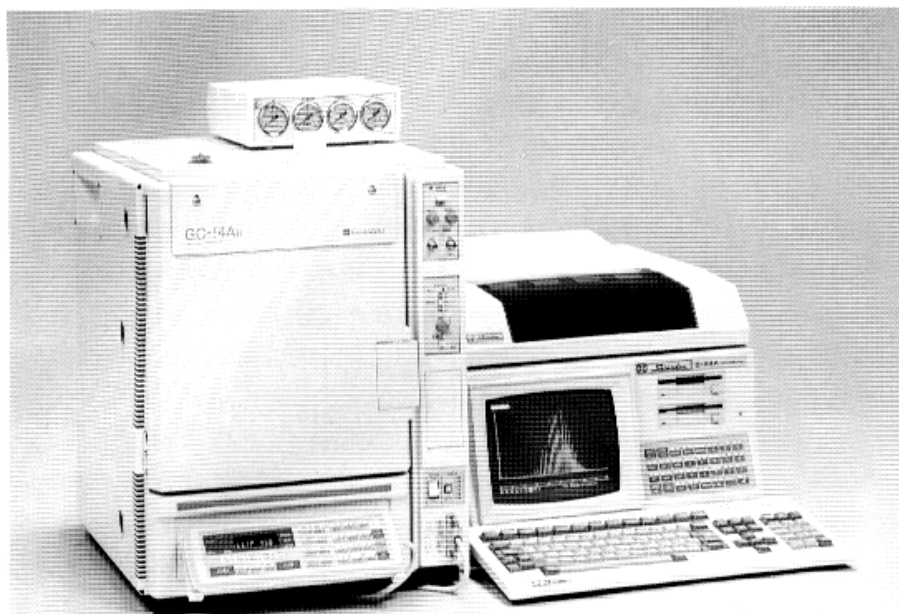
Одно занятие посвящено обнаружению и количественному определению карбоксигемоглобина в крови без его предварительного изолирования.

На итоговых занятиях (коллоквиумах) определяется уровень знаний студентов по условиям изолирования, методам обнаружения и количественного определения, метаболизму и токсикологическому значению токсических веществ.

Устному экзамену по токсикологической химии предшествуют тестирование и экзамен по практическим навыкам, на котором выявляется уровень умений и практических навыков при проведении химико-токсикологического исследования биологического материала.

ЧЕТВЕРТЫЙ КУРС

Восьмой семестр



РАЗДЕЛ 1

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

«Яд – вещество, которое в малом количестве,
будучи приведенным в соприкосновение
с живым организмом, разрушает здоровье
или уничтожает жизнь»

Маттье Джозеф Бонавентура Орфила

ЗАНЯТИЕ 1. Введение в химико-токсикологический анализ. Организация проведения судебно-химической экспертизы.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: ознакомиться с организацией судебно-медицинской, судебно-химической и токсикологической экспертиз; с основной нормативной документацией; с правилами по технике безопасности при проведении химико-токсикологических исследований.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ

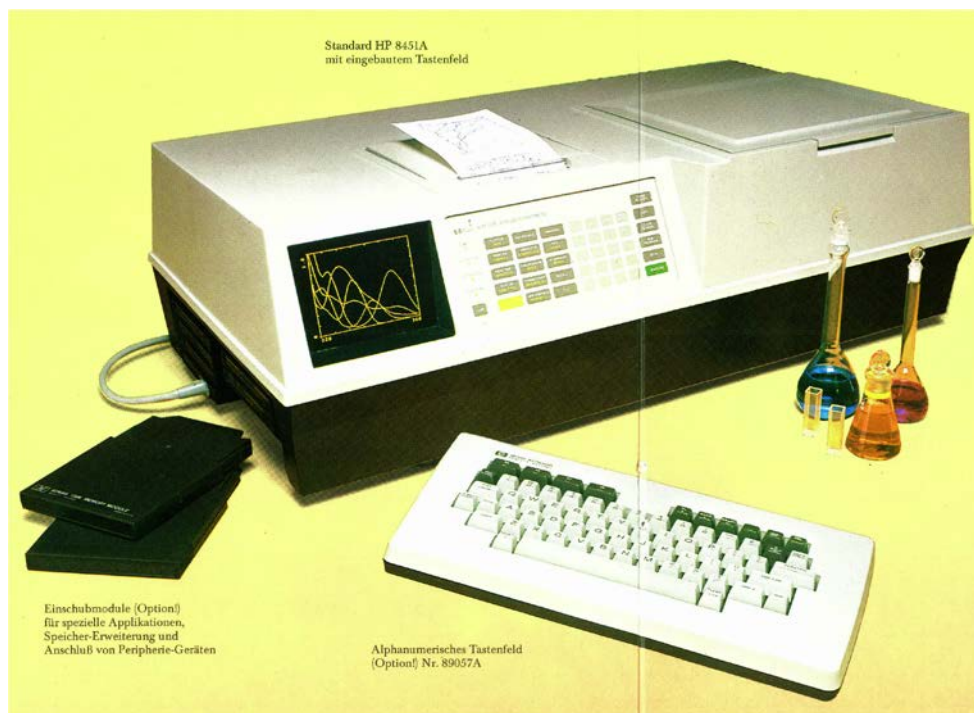
1. Государственные медицинские судебные эксперты-химики, их права и обязанности.
2. Возникновение и развитие токсикологической химии.
3. Методы токсикологической химии.
4. Особенности химико-токсикологического анализа.

ХОД ЗАНЯТИЯ

1. Инструктаж по технике безопасной работы в химической лаборатории (Правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории – см. Приложение).
2. Предмет, разделы и задачи токсикологической химии.
3. Государственный комитет судебных экспертиз (ГКСЭ).
4. Порядок производства судебно-химических экспертиз.
5. Выбор методов изолирования и определения токсикантов.
6. Основная документация судебно-химических экспертиз.
7. Оформление лабораторного журнала по токсикологической химии.

РАЗДЕЛ 2

ВЕЩЕСТВА, ИЗОЛИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ МИНЕРАЛИЗАЦИИ



ЗАНЯТИЕ 2. Методы минерализации биоматериала.

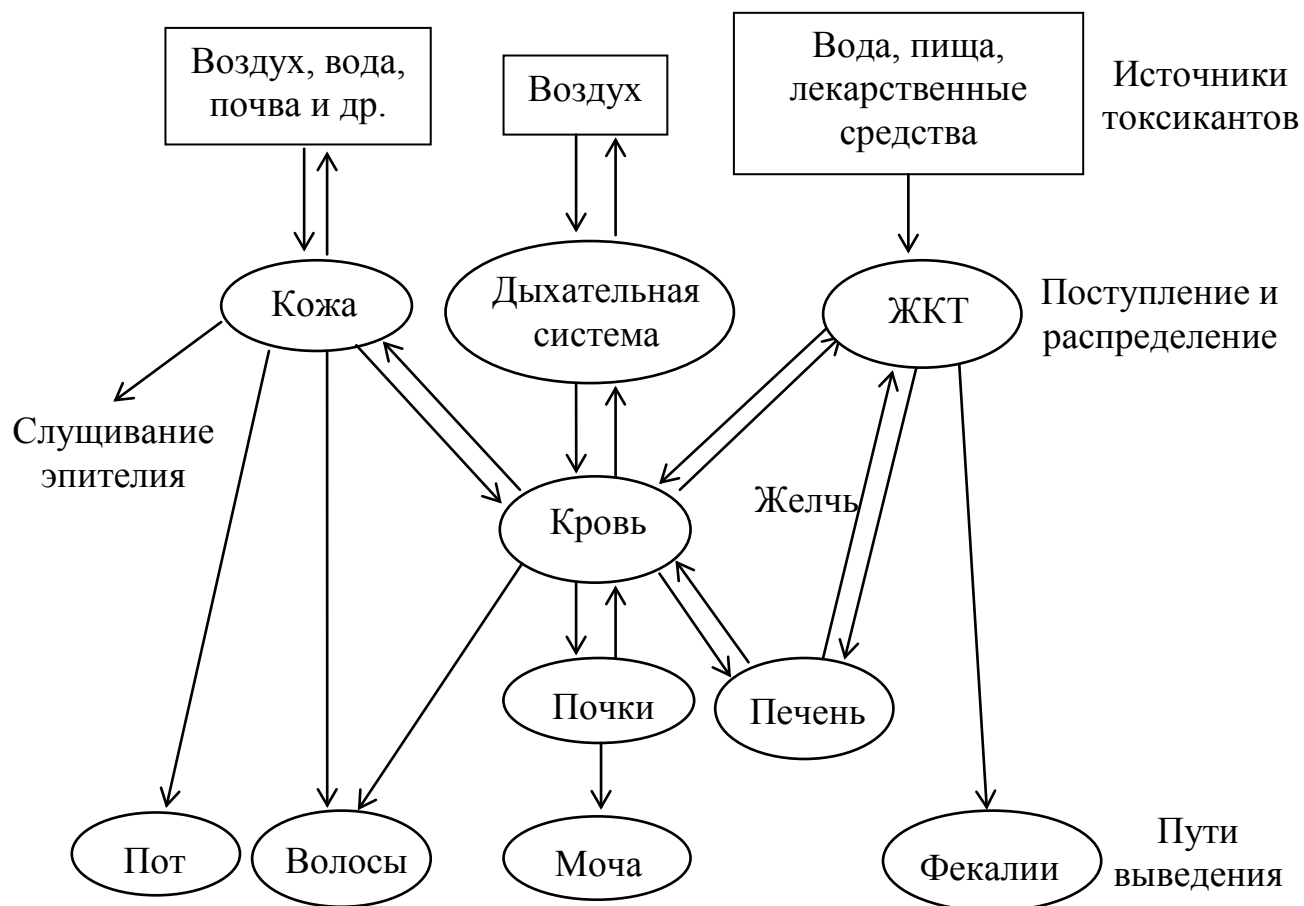
ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: изучить основные методы минерализации биологических объектов.

ХОД ЗАНЯТИЯ

**** Контроль исходного уровня знаний**

1. Классификации токсических веществ.
2. Общая характеристика ионов металлов.
3. Пути поступления, всасывание, превращение, транспорт, распределение и выделение соединений металлов.
4. Отбор и подготовка биологического материала для минерализации.
5. Особенности изолирования «металлических» токсикантов из биоматериала, взаимодействие ионов металлов с белками, аминокислотами и пептидами.
6. История развития методов изолирования «металлических» токсикантов.
7. Классификации методов изолирования «металлических» токсикантов.
8. Минерализация серной и азотной кислотами.
9. Минерализация серной, азотной и хлорной кислотами
10. Частные методы минерализации.
11. Методы удаления окислителей.
12. Подготовка минерализата к исследованию.

СХЕМА 2.1. Поступление, распределение и выделение «металлических»
токсикантов



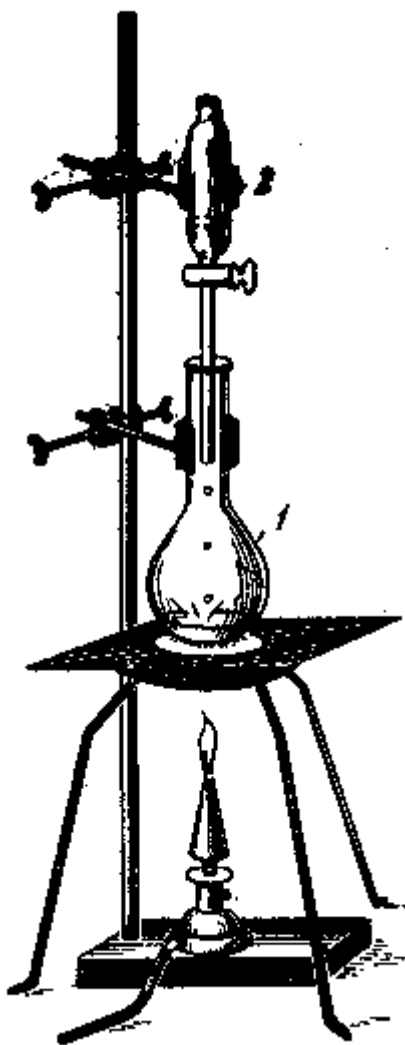


Рис. 2.1. Прибор для минерализации биоматериала серной и азотной кислотами:

1 – колба Кьельдаля; 2 – делительная воронка, содержащая азотную кислоту (1 : 1).

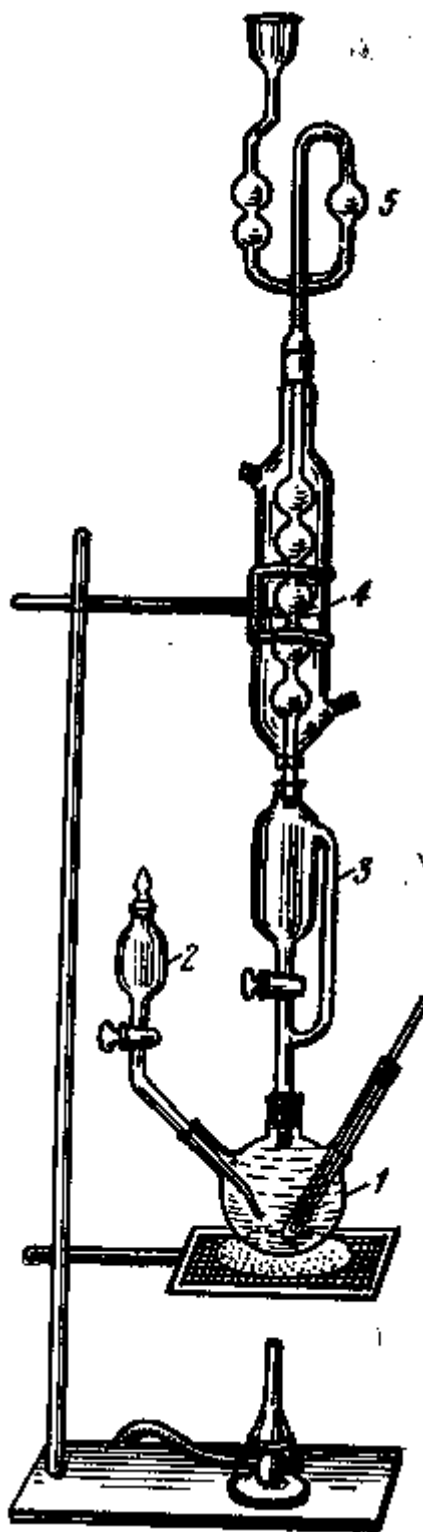


Рис. 2.2. Прибор Бетге для минерализации биоматериала серной, хлорной и азотной кислотами:

1 – колба для разрушения биоматериала; 2 – делительная воронка для введения кислот; 3 – коллектор; 4 – холодильник; 5 – насадка.

ЗАНЯТИЕ 3. Реакции обнаружения «металлических» токсикантов.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: освоить методики обнаружения «металлических» токсикантов при химико-токсикологическом исследовании.

ХОД ЗАНЯТИЯ

**** Контроль исходного уровня знаний (тест-контроль)**

1. Токсикологическое значение соединений ртути, бария, свинца, марганца, хрома, серебра, меди, сурьмы, висмута, цинка, таллия, кадмия, мышьяка (в «Приложении» приведены токсикологические характеристики некоторых элементов).

2. Реакции качественного обнаружения изучаемых «металлических» токсикантов.

Тест-контроль проводится по билетам, содержащим два задания.

Например: Билет №

1. Обнаружение мышьяка проводят с помощью следующих реактивов (реакций): дитизон (21), серная кислота (22), реакция Зангер-Блека (23), хромат калия (24), родизонат натрия (25), реакция Марша (26), дифенилкарбазид (27), иодид калия (28), гексацианоферрат (II) калия (29). Отметить номера правильных ответов и написать уравнения соответствующих реакций.
2. Соединения висмута, имеющие токсикологическое значение (названия и формулы).

****Лабораторная работа**

Заполнить лабораторный журнал и выполнить реакции качественного обнаружения «металлических» токсикантов.

ФОРМА ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Анализируемое вещество (название, формула)	Реактив (название, формула)	Уравнение реакции и краткая методика	Аналитический эффект

Ртуть

1. Реакция с дитизоном;
2. Реакция с иодидом меди (I).

Свинец

1. *Реакция с дитизоном**;
2. Реакция с ацетатом меди (I) и нитритом калия;
3. *Реакция образования хромата свинца (II);*
4. *Реакция образования сульфата свинца (II).*

Барий

1. *Реакция перекристаллизации $BaSO_4$*
2. Реакция восстановления $BaSO_4$ в BaS .
3. *Реакция на растворимые соли бария (с родизонатом натрия).*

Марганец

1. *Реакция с периодатом калия:*
2. Реакция с персульфатом аммония.

Хром

1. *Реакция с дифенилкарбазидом;*
2. *Реакция образования надхромовой кислоты.*

Примечание: предварительно хром (III) переводят в хром (VI).

Серебро

1. Реакция образования дитизоната серебра (I);
2. Реакция с тиомочевинной и пикриновой кислотой.

Медь

1. Реакция с диэтилдитиокарбаматом свинца (II);
2. *Реакция с гексацианоферратом (II) калия;*
3. *Реакция с тетрароданомеркуратом (II) аммония;*
4. Реакция с пиридин-роданидным реактивом.

Сурьма

1. *Реакция с малахитовым зеленым (бриллиантовым зеленым);*
2. *Реакция получения сульфида сурьмы (III).*

Мышьяк

1. Реакция Зангер-Блека;

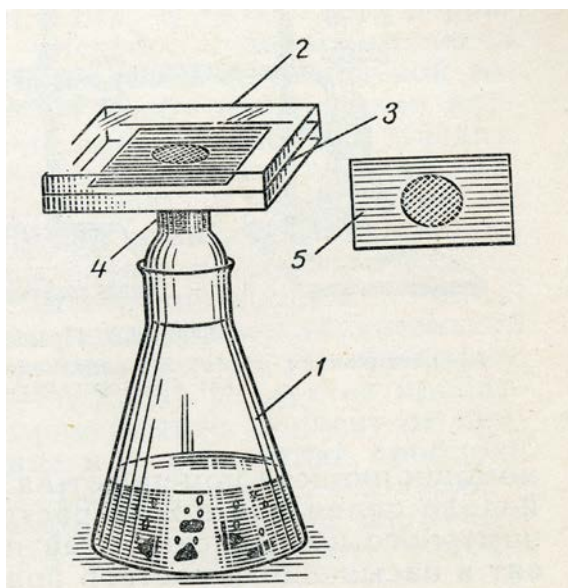


Рис. 2.3. Прибор Зангер-Блека

1 – реакционная колба; 2, 3 – насадка с реактивной бумагой; 4 – тампон из ваты, обработанный ацетатом свинца (II); 5 – реактивная бумага с аналитическим эффектом.

2. Обнаружение мышьяка по методу Марша.

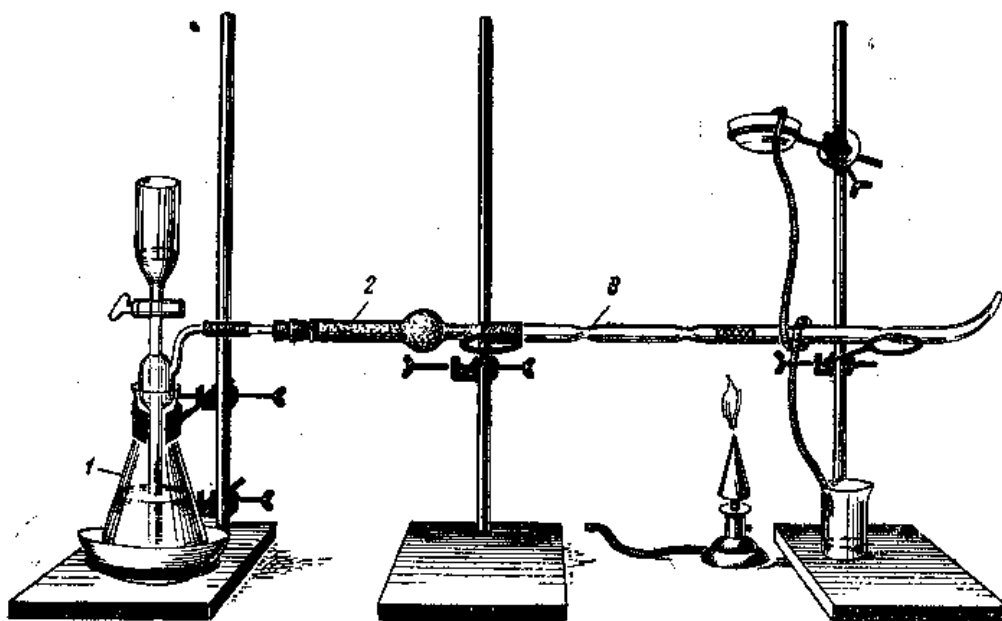


Рис. 2.4. Прибор Марша

1 – реакционная колба; 2 – хлоркальцевая трубка; 3 – трубка Марша.

Висмут

1. *Реакция с 8-оксихинолином;*
2. *Реакция с тиомочевинной;*
3. Реакция с иодидом калия и хлоридом цезия.

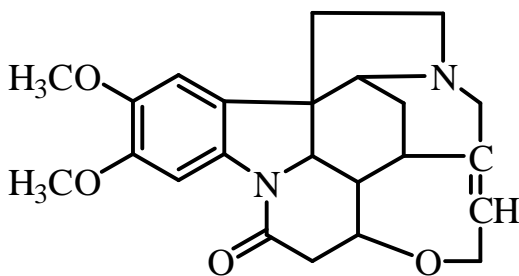
Цинк

1. *Реакция с дитизоном;*
2. *Реакция с гексацианоферратом (II) калия;*
3. Реакция образования сульфида цинка;
4. *Реакция образования тетрароданомеркурата (II) цинка.*

Кадмий

1. Реакция получения CdS;
2. Реакция получения гексацианоферрата (II) кадмия;
3. МКС-реакция с бруцином и KBr.

Примечание: предварительно кадмий экстрагируют из минерализата в виде диэтилдитиокарбамата.



Бруцин (2,3 – диметоксистрихнин)

Таллий

1. Реакция с дитизоном;
2. Реакция с малахитовым зеленым.

Примечание: * – реакции, отмеченные жирным шрифтом, выполняются на лабораторном занятии по методикам, приведенным ниже.

МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ РЕАКЦИЙ ОБНАРУЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

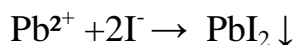
Реакции обнаружения свинца

Осадок отделяют от минерализата путем фильтрования или центрифугирования. Отфильтрованный осадок промывают 15—20 мл 0,1 М раствора серной кислоты, а затем 10 мл воды. Затем осадок на фильтре обрабатывают трижды горячим подкисленным раствором ацетата аммония. При этом осадок сульфата бария остается на фильтре, а образовавшийся ацетат свинца (II) переходит в фильтрат.

Раствор, содержащий ацетат свинца, доводят до pH = 8 с помощью 10 %-го раствора аммиака и проводят характерные реакции на ионы свинца (II) с иодидом калия, хроматом калия, сероводородной водой и серной кислотой.

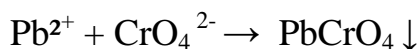
Методика выполнения реакции с иодидом калия.

В пробирку к 0,5 мл исследуемого раствора прибавляют несколько капель 5 %-го раствора иодида калия. При наличии ионов свинца (II) выпадает желтый осадок PbI_2 , который растворяется при нагревании, а при охлаждении раствора вновь появляется в виде желтых пластинок. При избытке реактива растворяется иодид свинца и образуется $K_2[PbI_4]$.



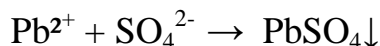
Методика выполнения реакции с хроматом калия.

В пробирку к 0,5 мл исследуемого раствора прибавляют 3—5 капель 5%-го раствора хромата калия. Наблюдают образование оранжево-желтого осадка хромата свинца.



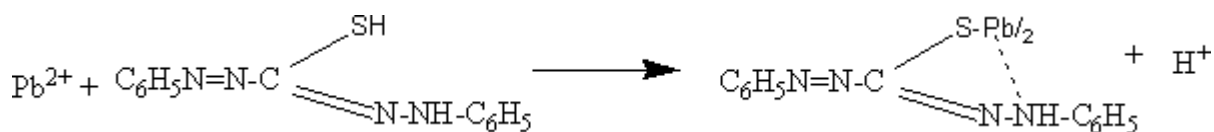
Методика выполнения реакции с серной кислотой.

В пробирку к 0,5 мл исследуемого раствора прибавляют 5 капель 10%-го раствора серной кислоты. Наблюдают образование белого осадка сульфата свинца.



Методика выполнения реакции с дитизоном.

Исследуемый раствор, содержащий ацетат свинца (II), вносят в делительную воронку, прибавляют 1 мл 10 %-го раствора гидроксиламина гидрохлорида и 3 М раствор аммиака до pH = 8. Затем в делительную воронку вносят 3 мл хлороформа, несколько капель 0,01 %-го раствора дитизона в хлороформе и взбалтывают. Наблюдают переход зеленой окраски хлороформного слоя в красную или в оранжево-красную.



Метилдитизон не взаимодействует с катионами металлов, что подтверждает взаимодействие дитизона с катионами металлов через атом серы.

Методика выполнения реакции с ацетатом меди и нитритом калия.

На предметное стекло наносят 3-4 капли водной фазы и выпаривают досуха. Затем на сухой остаток наносят 1—2 капли 1 %-го раствора ацетата меди и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 2—3 капли 30 %-го раствора уксусной кислоты и несколько кристалликов нитрита калия. Образование черных или коричневых кристалликов, имеющих форму куба, указывает на наличие ионов свинца (II).

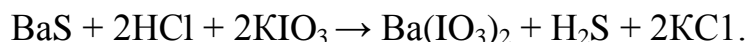
Реакции обнаружения бария

Перекристаллизация осадка сульфата бария.

На предметное стекло наносят часть исследуемого осадка и слегка подсушивают. Затем к осадку прибавляют 2—3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают до появления белых паров серного ангидрида. При наличии в осадке сульфата бария на предметном стекле через 10-20 мин появляются бесцветные кристаллы, имеющие форму прямоугольников с вытянутыми углами.

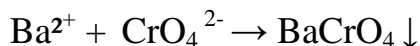
Реакция восстановления сульфата бария.

Несколько капель 5 М раствора хлороводородной кислоты наносят на предметное стекло, а затем с помощью платиновой петли забирают часть исследуемого осадка и нагревают его в восстановительной части пламени горелки. Сульфат бария восстанавливается и образуется сульфид бария BaS. В результате этого пламя горелки окрашивается в зеленый цвет. Нагревание платиновой петли с осадком и смачивание его в соляной кислоте производят до тех пор, пока не наступит ослабление интенсивности окрашивания пламени. После этого в хлороводородную кислоту, находящуюся на предметном стекле, опускают кристаллик иодата калия KIO₃. При этом образуются кристаллы иодата бария.



Методика выполнения реакции с хроматом калия.

Ионы бария с хроматами образует светло-желтый осадок хромата бария, растворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте.



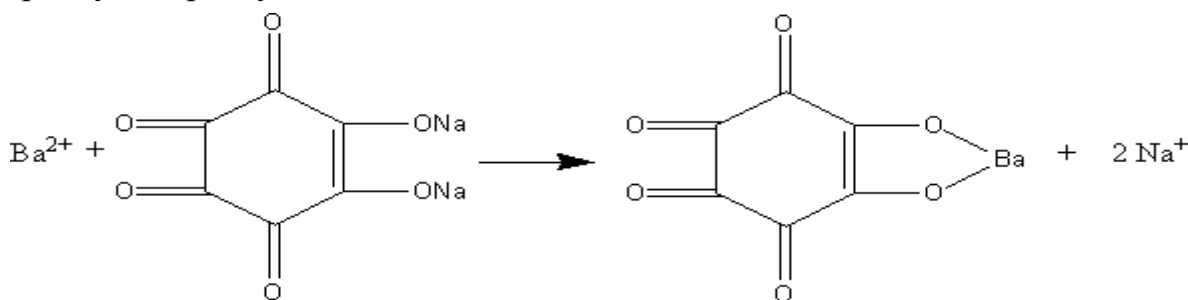
Осадок хромата бария образуется и при взаимодействии ионов бария с дихроматами. Поэтому в связи с растворимостью осадка хромата бария в минеральных кислотах прибавляют ацетат натрия.

Образовавшаяся при этой реакции уксусная кислота не растворяет осадка хромата бария. Другие ионы, например, ионы стронция не мешают

этой реакции, так как осадок хромата стронция растворяется в минеральных и уксусной кислотах.

Методика выполнения реакции с родизонатом натрия.

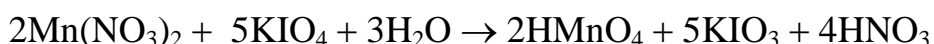
Каплю слегка кислого анализируемого раствора наносят на фильтровальную бумагу и прибавляют каплю 0,2 %-го водного раствора родизоната натрия. Наблюдают появление интенсивного пятна красновато-коричневого цвета. При добавлении капли разбавленной хлороводородной кислоты пятно родизоната бария приобретает ярко-красную окраску.



Реакции обнаружения марганца

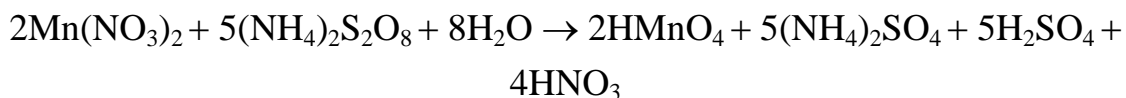
Методика выполнения реакции с периодатом калия KIO_4 .

Вносят в пробирку 1 мл минерализата, 4 мл воды, 1 мл насыщенного раствора дигидрофосфата натрия и 0,2 г периодата калия. После нагревания пробирки на кипящей водяной бане в течение 20 мин раствор приобретает красно-фиолетовую или розовую окраску.



Методика выполнения реакции с персульфатом аммония.

Вносят в пробирку 1 мл минерализата, 4 мл воды, 1 мл насыщенного раствора дигидрофосфата натрия и раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 5—6 мин. К полученному раствору прибавляют 1 каплю 10%-го раствора нитрата серебра (I) и 0,5 г персульфата аммония. Смесь снова нагревают в течение нескольких минут (до разложения избытка персульфата). Наблюдают появление красно-фиолетовой или розовой окраски раствора.



Реакции обнаружения хрома

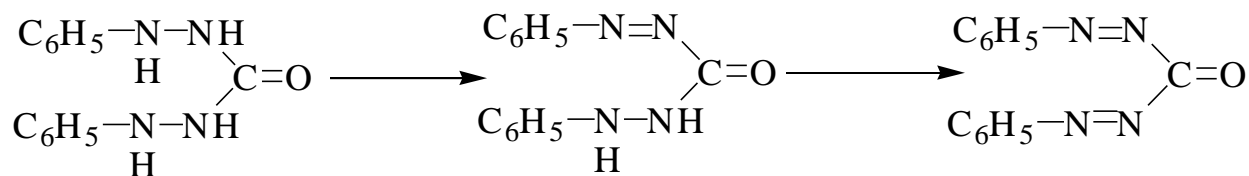
Методика выполнения реакции образования надхромовой кислоты.

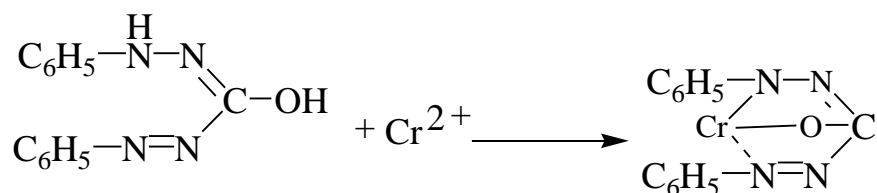
Вносят в пробирку 5 мл минерализата и по каплям прибавляют 30%-й раствор гидроксида натрия до $\text{pH} = 7$. Затем в пробирку вносят еще 1 мл минерализата и содержимое пробирки взбалтывают. После этого в пробирку прибавляют 1—2 капли 10 %-го раствора нитрата серебра (I), 0,5 г персульфата аммония и нагревают на кипящей водяной бане в течение 15-20 мин. Пробирку с содержимым охлаждают в ледяной воде в течение 10—15 мин и к охлажденной жидкости добавляют 1 мл насыщенного раствора дигидрофосфата натрия и проверяют pH среды. При необходимости жидкость доводят до $\text{pH} = 1,5—1,7$. Затем в пробирку прибавляют 0,5—1 мл этилацетата и 2—3 капли 25 %-го раствора пероксида водорода. Содержимое пробирки энергично взбалтывают и наблюдают окрашивание слоя органического растворителя в синий цвет.



Методика выполнения реакции с дифенилкарбазидом.

Вносят в пробирку 1 мл минерализата, прибавляют 4 мл воды, 1 каплю 10%-го раствора нитрата серебра (I) и 0,5 г персульфата аммония. Раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 мин, а затем добавляют 1 мл насыщенного раствора дигидрофосфата натрия и по каплям 5 %-й раствор гидроксида натрия до $\text{pH} = 1,5—1,7$. К полученному раствору прибавляют 1 мл 0,25 %-го раствора дифенилкарбазида в смеси этилового спирта и ацетона (1:1) и взбалтывают. Раствор приобретает розовую или красно-фиолетовую окраску.

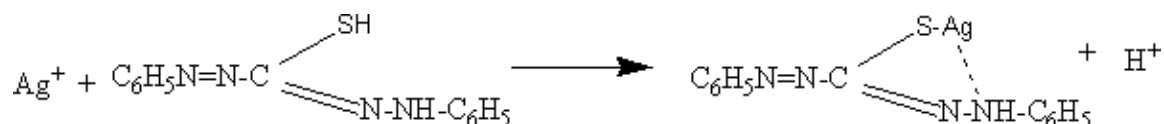




Реакции обнаружения серебра

Методика выполнения реакции с дитизоном.

Вносят в делительную воронку 5 мл минерализата, 1 мл 4 М раствора серной кислоты и 3 мл 0,01 %-го раствора дитизона в хлороформе. После встряхивания наблюдают окрашивание хлороформного слоя в желтый цвет (образуется AgHDz). Затем от водной фазы отделяют хлороформный слой, который взбалтывают с 5 мл 0,5 М раствора хлороводородной кислоты. При этом дитизонат серебра (I) разлагается, а освободившийся дитизон остается в хлороформном слое, окрашивая его в зеленый цвет (отличие от ртути). При положительном результате реакции с дитизоном проводят другие характерные качественные реакции.

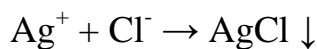


Методика выполнения реакции с хлоридом натрия.

К части минерализата (100 мл) прибавляют 0,5 г хлорида натрия и взбалтывают. При наличии ионов серебра (I) в растворе образуется белый осадок AgCl . Раствор нагревают до 80°C и оставляют на 2 ч. Если и за это время не образуется осадок, то раствор оставляют на сутки. Образовавшийся осадок хлорида серебра (I) отфильтровывают и с полученным фильтратом проводят характерные аналитические реакции для обнаружения катионов других металлов, имеющих токсикологическое значение.

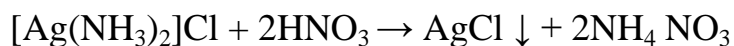
Осадок хлорида серебра (I) промывают 0,5 М раствором хлороводородной кислоты, а затем дистиллированной водой. Затем осадок растворяют в 1—4 мл 8 М раствора аммиака (не допуская его

избытка). Полученный при этом аммиакат серебра (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$ используют для обнаружения ионов серебра (I) при помощи реакций с азотной кислотой, иодидом калия и тиомочевинной.



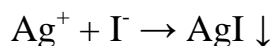
Методика выполнения реакции с азотной кислотой.

К 0,1—0,5 мл раствора, содержащего аммиакат серебра (I), прибавляют азотную кислоту до $\text{pH} = 1$. Наблюдают образование белого осадка хлорида серебра.



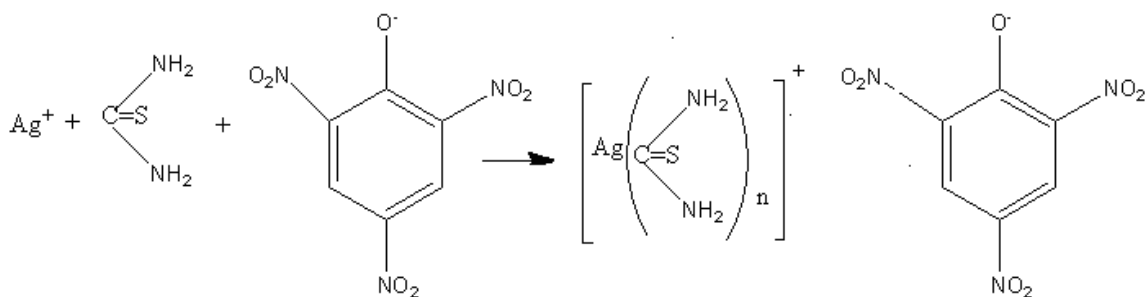
Методика выполнения реакции с иодидом калия.

К 0,5 мл раствора, содержащего аммиакат серебра (I), добавляют 0,5 мл насыщенного раствора иодида калия. Наблюдают появление мути или желтого осадка AgI .



Методика выполнения реакции с тиомочевинной и пикратом калия.

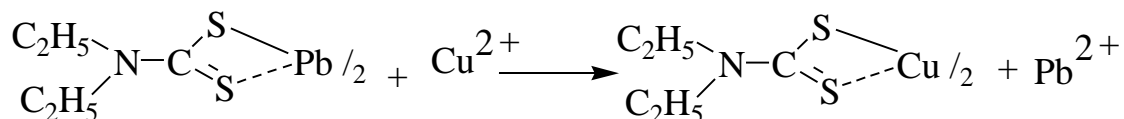
1—2 капли раствора, содержащего аммиакат серебра (I), помещают на предметное стекло и выпаривают досуха. На сухой остаток наносят несколько капель насыщенного раствора тиомочевинны, а затем — каплю насыщенного раствора пикрата калия. Наблюдают образование желтых призматических кристаллов или сростков из них.



Реакции обнаружения меди

Методика выделения ионов меди (II) из минерализата.

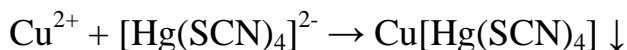
К 10 мл минерализата прибавляют 2—3 капли индикатора (бесцветный 0,1 %-й спиртовой раствор 2,4-динитрофенола) и затем небольшими порциями прибавляют 25 %-й раствор аммиака до pH = 3 (до перехода окраски индикатора в желтую). Раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 5 мл хлороформного раствора диэтилдитиокарбамата свинца (II) и взбалтывают. При этом хлороформный слой приобретает желтую или коричневую окраску.



Хлороформный слой отделяют и переносят в другую делительную воронку, в которую прибавляют 6 М раствор хлороводородной кислоты для разрушения избытка диэтилдитиокарбамата свинца (II), взбалтывают и отделяют водную фазу. К хлороформному слою по каплям прибавляют 1 %-й раствор хлорида ртути (II) и содержимое делительной воронки взбалтывают. Прибавляют 1 %-й раствор хлорида ртути (II) (по каплям) и взбалтывают до полного обесцвечивания хлороформного слоя. Затем в делительную воронку вносят 1,5—2,0 мл воды и взбалтывают. Водную фазу через 2—3 мин отделяют от хлороформного слоя и исследуют на наличие ионов меди (II) при помощи характерных реакций с тетрароданомеркуратом (II) аммония, гексацианоферратом (II) калия и с пиридин-роданидным реактивом.

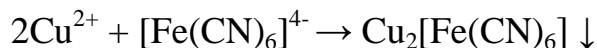
Методика выполнения реакции с тетрароданомеркуратом (II) аммония.

К 0,5 мл водной фазы прибавляют 2-3 капли 5 %-го раствора сульфата цинка и 2—3 капли раствора тетрароданомеркурата (II) аммония. При наличии ионов меди (II) выпадает розовато-лиловый или фиолетовый осадок.



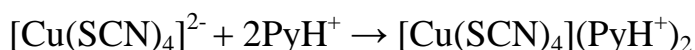
Методика выполнения реакции с гексацианоферратом (II) калия.

К 0,5 мл водной фазы прибавляют 2 капли 5 %-го раствора гексацианоферрата (II) калия. При наличии ионов меди (II) выпадает красно-бурый осадок.



Методика выполнения реакции с пиридин-роданидным реактивом.

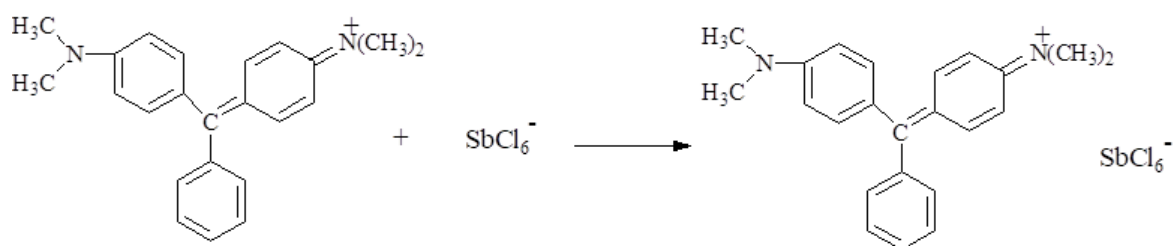
Вносят в пробирку 0,5 мл водной фазы и по каплям прибавляют 1—2 мл пиридин-роданидного реактива. Наблюдают образование осадка, к которому добавляют 2 мл хлороформа и взбалтывают. При наличии ионов меди (II) хлороформный слой приобретает изумрудно-зеленую окраску.



Реакции обнаружения сурьмы

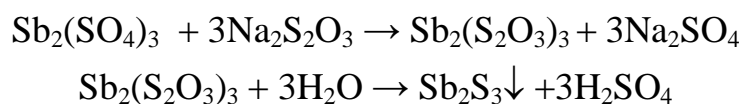
Методика выполнения реакции с малахитовым зеленым.

Вносят в делительную воронку 5 мл минерализата, прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, 3 мл 5 М раствора хлороводородной кислоты и 2 капли 5 %-го раствора нитрита натрия. Смесь взбалтывают, а затем через 5 мин прибавляют 1 мл насыщенного раствора мочевины и 7 капель 0,5 %-го раствора малахитового зеленого в смеси воды и этилового спирта (3 : 1), 2 г безводного сульфата натрия и 5 мл толуола. Содержимое делительной воронки взбалтывают в течение 10—15 с. Наблюдают окрашивание толуольного слоя в синий или голубой цвет. Затем окрашенный толуольный слой переносят в другую делительную воронку, прибавляют 3 мл 2,5 М раствора серной кислоты и взбалтывают. Толуольный слой не должен обесцвечиваться.



Методика выполнения реакции с тиосульфатом натрия.

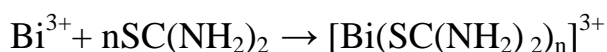
Вносят в пробирку 5 мл минерализата, 5 капель насыщенного раствора тиосульфата натрия. Раствор кипятят в течение 1—2 мин. Наблюдают образование оранжевого осадка Sb_2S_3 .



Реакции обнаружения висмута

Методика выполнения реакции с тиомочевинной.

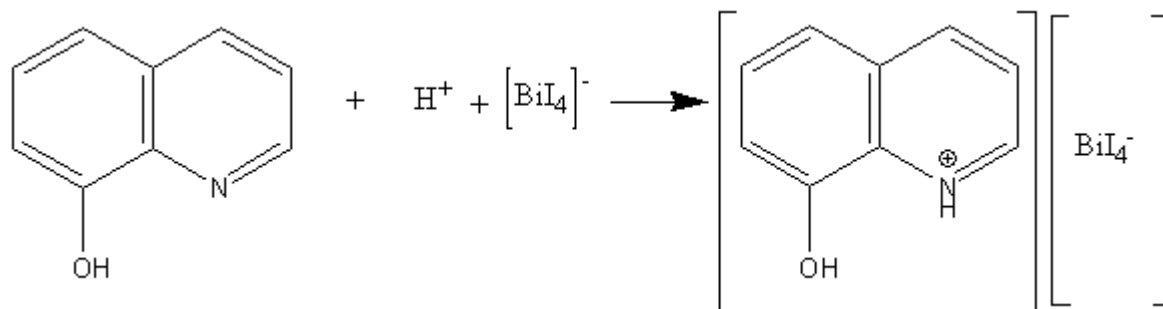
Вносят в пробирку 5 мл минерализата и прибавляют 3—5 мл насыщенного водного раствора тиомочевинной. Наблюдают лимонно-желтую окраску раствора.



Методика выполнения реакции с 8-гидроксихинолином.

Вносят в пробирку 10 мл минерализата, прибавляют по 0,5 г аскорбиновой кислоты, сегнетовой соли и иодида калия. При этом появляется интенсивно-желтая окраска (образуется иодвисмутат), которая не должна переходить в синюю от прибавления капли раствора крахмала. При появлении синей окраски к смеси реагирующих веществ по каплям прибавляют 10 %-й раствор тиосульфата натрия до исчезновения этой окраски. После этого по стенкам пробирки к смеси, имеющей желтую окраску, осторожно прибавляют 1—2 мл 2 %-го раствора 8-гидроксихинолина в 2 М хлороводородной кислоте. На границе соприкосновения раствора 8-гидроксихинолина и находящейся в

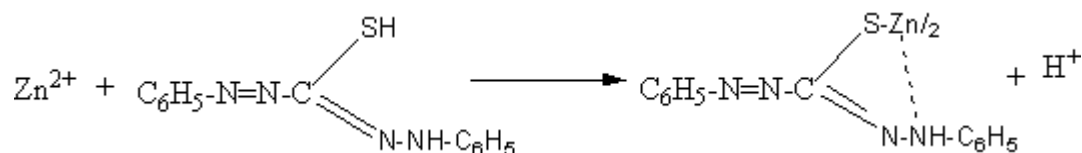
пробирке жидкости через 1— 2 мин появляется оранжево-желтый осадок иодвисмутата 8-гидроксихинолина.



Реакции обнаружения цинка

Методика выполнения реакции с дитизоном.

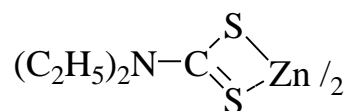
Вносят в стакан 0,5 мл минерализата и 0,25 мл насыщенного раствора тиосульфата натрия, а затем по каплям прибавляют 5 %-й раствор гидроксида калия до $\text{pH} = 4,5\text{—}5,0$ (по универсальному индикатору). К полученному раствору прибавляют 1 мл ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 5$), раствор перемешивают и количественно переносят в делительную воронку, в которую прибавляют 1 мл хлороформа, 2 капли 0,01 %-го раствора дитизона в хлороформе, а затем содержимое делительной воронки взбалтывают. При наличии ионов цинка в минерализате зеленая окраска хлороформного слоя исчезает, а появляется розовая или пурпурно-красная окраска этого слоя (в зависимости от количества ионов цинка).



Методика выполнения реакции выделения ионов цинка из минерализата.

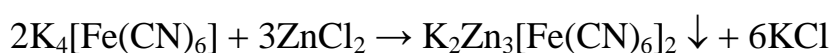
Вносят в делительную воронку 10 мл минерализата, 4 мл 10 %-го раствора сегнетовой соли (или 4 мл 20 %-го раствора лимонной кислоты) и 1 мл насыщенного раствора тиосульфата натрия. К этому раствору добавляют 3—4 капли индикатора (0,1 %-ый раствор нильского голубого),

а затем по каплям прибавляют 2,5 М раствор гидроксида натрия до появления розовой окраски. К содержимому делительной воронки добавляют 1 М раствор серной кислоты до $\text{pH} = 8,5$ (по универсальному индикатору), 3 мл 1 %-го раствора диэтилдитиокарбамата натрия в смеси воды и спирта (3:1) и 5 мл хлороформа. Содержимое делительной воронки интенсивно взбалтывают, хлороформный слой отделяют от водной фазы и переносят в другую делительную воронку. К хлороформному слою прибавляют 10 мл воды и взбалтывают. Водную фазу отделяют от хлороформного слоя, к которому прибавляют 3 мл 1 М раствора хлороводородной кислоты, а затем взбалтывают в течение 0,5 мин. После взбалтывания водную фазу отделяют от хлороформного слоя. С полученным водным раствором проводят характерные реакции на ионы цинка с гексацианоферратом (II) калия, сульфидом натрия и тетраданомеркуратом (II) аммония.



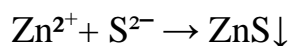
Методика выполнения реакции с гексацианоферратом (II) калия.

К 1 мл водной фазы добавляют 5 %-й раствор гидроксида калия до $\text{pH} = 5$ (по универсальному индикатору) и 3—4 капли 5 %-го раствора гексацианоферрата (II) калия. Наблюдают выделение белого осадка.



Методика выполнения реакции с сульфидом натрия.

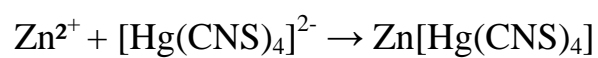
К 1 мл водной фазы прибавляют 5 %-й раствор гидроксида калия до $\text{pH} = 5$ и 3—4 капли 5 %-го свежеприготовленного раствора сульфида натрия. Образование белого осадка ZnS указывает на наличие ионов цинка.



Методика выполнения реакции с тетраданомеркуратом (II) аммония.

3—4 капли водной фазы наносят на предметное стекло и выпаривают досуха. На полученный сухой остаток наносят каплю 10 %-

го раствора уксусной кислоты и каплю раствора тетрароданомеркурата (II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Под микроскопом наблюдают бесцветные одиночные клиновидные кристаллы или дендриты $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.



ЗАНЯТИЕ 4. Методы изолирования, обнаружения и количественного определения «металлических» токсикантов.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: определить уровень знаний студентов по основным методам изолирования, обнаружения и количественного определения «металлических» токсикантов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Общие и частные методы изолирования «металлических» токсикантов.
2. История развития методов качественного обнаружения и количественного определения «металлических» токсикантов.
3. Способы устранения мешающего влияния посторонних веществ.
4. Схема дробного метода анализа минерализата:

Анализ осадка.

Определение марганца, хрома, серебра, меди, сурьмы, мышьяка, цинка, висмута, таллия, кадмия в фильтрате.

5. Инструментальные (физико-химические) методы определения «металлических» токсикантов:
 - спектрометрические: методы атомной спектрометрии (ААС, АЭС) и методы молекулярной спектрометрии (спектрофотометрия в видимой области, флуориметрия);
 - электрохимические методы.

ЗАНЯТИЕ 5. Решение ситуационных задач по теме: «Металлические» токсиканты.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: научить студентов правильно составлять схему химико-токсикологического анализа биоматериала на наличие «металлических» токсикантов.

ХОД ЗАНЯТИЯ

Каждому студенту предлагается ситуационная задача, при решении которой необходимо правильно выбрать метод изолирования

«металлического» токсиканта, применить характерные реакции качественного обнаружения и выбрать метод количественного определения. В «Приложении» приведены токсикологические характеристики некоторых элементов, имеющих токсикологическое значение.

Методология судебно-химического анализа

1. Основной задачей судебно-химической экспертизы является выбор оптимального метода изолирования веществ. Для обнаружения и идентификации химических и лекарственных веществ имеются как предварительные методы (хромогенные реакции, тонкослойная хроматография, иммунохимические методы и т.д.), так и подтверждающие инструментальные (спектрометрия в видимой, УФ- и ИК-областях, атомно-абсорбционная спектрометрия, газожидкостная хроматография, ВЭЖХ, хромато-масс-спектрометрия).

При применении прямой УФ-спектрометрии следует учитывать влияние метаболитов и других загрязняющих соэкстрактивных веществ, а также чувствительность и недостаточную специфичность метода.

При применении газовой и жидкостной хроматографии для уменьшения ошибок, связанных с адсорбцией на поверхности, потерь в процессе экстракции, при выпаривании растворителей, дериватизации и невоспроизводимости, обусловленной различной техникой ввода, следует использовать метод внутреннего стандарта.

Внутренний стандарт должен обладать физико-химическими свойствами, сходными с анализируемым веществом. Хроматографические свойства внутреннего стандарта должны быть такими, чтобы он элюировался с анализируемым веществом и отличался от остальных веществ, которые могут присутствовать. По возможности нужно использовать гомолог анализируемого вещества, который должен также растворяться и равномерно смешиваться с анализируемой пробой.

2. Многие лекарственные вещества и другие токсикологически важные вещества метаболизируются в организме и превращаются в полярные и конъюгированные метаболиты, которые ввиду низкой летучести трудно поддаются газохроматографической идентификации. Кроме того, конъюгаты трудно экстрагируются обычными

экстракционными методами, поэтому предпочтительно разрушать конъюгаты с помощью кислотного гидролиза перед экстракцией, а затем экстрагировать метаболиты, подвергать дериватизации для улучшения термической стабильности и увеличения их летучести.

Однако, следует учитывать, что некоторые вещества подвергаются изменениям во время упомянутых аналитических процедур (кислотный гидролиз, дериватизация, термические превращения при газохроматографическом процессе и т.д.) и это может быть дополнительным признаком для идентификации нативных веществ и их метаболитов.

3. Исследование может быть произведено на определенное соединение, группу веществ или на неизвестное вещество по схеме общего судебно-химического исследования в зависимости от вопросов, поставленных в сопроводительном документе.

4. Для исследования всегда нужно применять те методы и процедуры, с которыми эксперт ранее ознакомился, владеет ими, знает все условия воспроизведения, сможет учесть ошибки, которые возникают при их применении. Любые изменения метода или процедуры должны быть документированы, объяснены причины их изменения. Все изменения должны быть согласованы с заведующим отделом.

5. В отделе должны иметься разработанные рекомендации для всех используемых стандартных методик. Все методики должны быть апробированы. Любые изменения методик должны быть мотивированы и обоснованы.

6. В зависимости от поставленных задач разрабатывается соответствующая схема анализа. Если анализ направлен на обнаружение одного яда или группы веществ, то применяют специально разработанные частные методики. По возможности должно быть применено не менее двух независимых методов, каждый из которых основан на различных физических или химических принципах для надежной идентификации. Если потребуется обнаружить или исключить широкий круг ядов без специального задания (общий ход анализа на «неизвестное» вещество), то необходимо применить комплексный подход для систематического хода исследования, целью которого является обнаружение токсических веществ, их идентификация и количественное определение. Для этого следует провести скрининг-анализ с

последующим применением подтверждающих методов, основанных на различных аналитических принципах. Результаты каждого метода сравнивают с соответствующими данными, что позволяет ограничить круг подозреваемых веществ. В случае обнаружения какого-либо соединения для надежной идентификации последнего необходимо произвести сравнительный анализ предполагаемого токсического вещества с соответствующим стандартом подлинного вещества или применить метод добавок к биологическому материалу, а также учесть результаты контрольного опыта.

7. Каждое судебно-химическое исследование следует проводить как количественное исследование, в которое оно и может быть превращено на любой стадии работы. Объекты для всех испытаний берут по массе, а получаемые при анализе дистилляты, диализаты, фильтраты - по объему.

8. Количественное определение производят во всех случаях, где это возможно и имеются соответствующие методики определения. Количества найденных веществ относят к 100 г взятой для анализа навески объекта и выражают в весовых единицах.

9. Все методы количественного определения должны быть апробированы на той биологической матрице, которая будет использоваться для анализа (кровь, моча, ткани органов), к которой добавляют заведомо известное количество вещества и подвергают исследованию по данной схеме анализа. При этом определяют пределы обнаружения и определения, абсолютный выход при различных концентрациях, диапазон определяемых содержаний для калибровочного графика (подчинение закону Ламберта-Бера), селективность, воспроизводимость анализа. Для повышения точности определения обнаруживаемого вещества проводят не менее двух определений для каждого объекта.

10. Следует убедиться в химической чистоте используемых для анализа реактивов, при этом на чистоту реактивы проверяют в тех максимальных количествах, в которых они будут употреблены для анализа и теми же методами и реакциями, которые будут применены в ходе судебно-химического исследования.

11. Для обеспечения высокого качества производства экспертизы рекомендуется производить внутрिलाбораторный и внешний контроль

качества, ориентированный как на метод, так и на определяемое вещество.

ОБРАЗЕЦ РЕШЕНИЯ СИТУАЦИОННОЙ ЗАДАЧИ

Задача №1. Сотрудница лаборатории контроля качества пищевых продуктов обратилась к врачу-токсикологу с жалобой на головную боль, слабость, снижение трудоспособности. В анамнезе: работа в течение 5 лет на полярнографе.

Цель исследования: провести химико-токсикологический анализ и определить уровни ртути в организме больной.

ОБРАЗЕЦ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ: для химико-токсикологического исследования отбираем: моча – 200 мл, кровь – 50 мл, волосы – 5г.

Изолирование ртути:

1). 200 мл мочи подвергают деструкции при помощи серной кислоты и перманганата калия. Избыток перманганата калия удаляют щавелевой кислотой.

2). 50 мл крови подвергают деструкции смесью азотной и серной кислот.

3). 1 г волос помещают во фторопластовый сосуд реактора, прибавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и 1 мл 30% раствора пероксида водорода. Герметизируют реактор и нагревают его при 160-180° С в течении 60 мин.

Таблица 2.1. Исследование деструктатов

Реакция (метод исследования)	Объект исследования	Условия проведения	Аналитичес- кий эффект	Заключение
с иодидом меди (I)	деструктат мочи		бурый осадок	возможно в деструктате присутствуют окислители
	деструктат крови		красно- оранжевый осадок	вероятно присутствие ртути
с дитизоном	деструктат мочи	рН 2, гидро- ксил- амин	оранжевая окр. хлороф. слоя	возможно в деструктате присутствует ртуть
	деструктат крови		оранж. окр. хлороф. слоя	вероятно присутствие ртути
количеств. определение с дитизоном	деструктат мочи	рН 2, очистка дитизона аммиа- ком	5 мг/л	в моче обнаружена ртуть
	деструктат крови		0,12 мг/ л	
количественное определение методом непламенной атомно- абсорбционной спектроскопии	минерализат волос	длина волны 253,7 нм	0,007 мг/кг	концентрация и характер распределения ртути свидетельствует о возможности хронического отравления ртутью



Атомно-абсорбционный спектрометр Квант-Z



Атомно-эмиссионный спектрометр Thermo Scientific iCAP 6500

ЗАНЯТИЕ 6. Анализ минерализата дробным методом.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: научиться правильно выбирать способы обнаружения «металлических» токсикантов с использованием характерных аналитических реакций.

**** Контроль исходного уровня знаний**

1. Дробный метод анализа минерализата.
2. Качественное обнаружение «металлических» токсикантов в минерализате.

ХОД ЗАНЯТИЯ

Получить у преподавателя модельный минерализат, содержащий «металлические» токсиканты. Описать характер и свойства полученного объекта. Составить схему дробного анализа минерализата и провести обнаружение «металлических» токсикантов.

ЗАНЯТИЕ 7. Количественный анализ минерализата.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: освоить методики количественного определения «металлических» токсикантов в минерализате.

ХОД ЗАНЯТИЯ

**** Контроль исходного уровня знаний**

1. Классификация и характеристика методов количественного определения «металлических» токсикантов.
2. Химические и инструментальные методы количественного определения свинца, бария, марганца, хрома, серебра, меди, сурьмы, висмута, цинка, кадмия, таллия.
3. Использование органических реагентов в количественном анализе минерализата.
4. Применение маскирующих веществ при определении «металлических» токсикантов.

**** Лабораторная работа**

Провести количественное определение обнаруженных на предыдущем занятии «металлических» токсикантов по методикам,

описанным ниже. При необходимости получить у преподавателя дополнительное количество минерализата.

МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ «МЕТАЛЛИЧЕСКИХ» ТОКСИКАНТОВ

1. Титриметрическое определение цинка

3 мл минерализата (3 опыта) количественно переносят в коническую колбу, прибавляют эриохром черный, 10 мл аммиачного буферного раствора и титруют 0,1 М раствором трилона Б до перехода окраски раствора в сине-зеленый цвет.

Расчет концентрации цинка в растворе (г/мл) проводят по формуле:

$$C_{Zn} = \frac{C_T \cdot M \cdot V}{1000 \cdot 3}$$

где C_T – молярная концентрация трилона Б в растворе (0,1 моль/л); M – молярная масса цинка (65,39 г/моль), V – объем титранта, мл.

Проводят статистическую обработку полученных результатов:

1) среднее значение результатов анализа

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^3 C_i}{3}$$

2) доверительный интервал среднего значения результатов анализа

$$\Delta \bar{C} = t(p, f) S_{\bar{C}}, \text{ где } S_{\bar{C}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 (C_i - \bar{C})^2}{6}}, t(0,95; 2) = 4,3$$

3) границы доверительного интервала среднего значения результатов анализа

$$C = \bar{C} \pm \Delta \bar{C}$$

4) воспроизводимость результатов анализа (относительное стандартное отклонение)

$$S_R = \frac{S}{\bar{C}}; \text{ где } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 (C_i - \bar{C})^2}{2}}$$

2. Методики фотометрического определения «металлических» токсикантов

МЕДЬ

К 1 мл анализируемого раствора (3 опыта) прибавляют 4 мл воды и 5 мл 5% раствора аммиака. К 5 мл стандартного раствора (три опыта) меди (500 мкг/мл) прибавляют 5 мл 5% раствора аммиака. Измеряют светопоглощение полученных растворов при 600 нм. Раствор сравнения – вода. Кювета – 2 см.

ВИСМУТ

1 мл анализируемого раствора (3 опыта) переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют 20 мл насыщенного раствора тиомочевины, доводят до метки водой и перемешивают. 1 мл (3 опыта) стандартного раствора висмута (200 мкг/мл) переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют 20 мл насыщенного раствора тиомочевины, доводят водой до метки и перемешивают. Измеряют светопоглощение полученных растворов при 470 нм. Раствор сравнения – вода. Кювета – 5 см.

СВИНЕЦ

1 мл (3 опыта) фильтрата, полученного при промывании осадка горячим подкисленным раствором ацетата аммония, переносят в делительную воронку, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 1 мл 0,01% раствора дитизона, 5 мл хлороформа и взбалтывают 1 минуту. Экстракт сливают в сухую мерную пробирку и доводят хлороформом до объема 5 мл. К 1 мл (3 опыта) стандартного раствора свинца (10 мкг/мл) прибавляют вышеуказанные количества буферного раствора, дитизона, хлороформа и проводят экстракцию. Измеряют светопоглощение экстрактов при 520 нм. Раствор сравнения – вода. Кювета – 0,5 см.

СУРЬМА

1 мл (3 опыта) минерализата переносят в делительную воронку. Прибавляют 2 мл 6 М раствора HCl , несколько кристалликов нитрита натрия (NaNO_2) и взбалтывают. Через 3 минуты прибавляют 5 капель насыщенного раствора мочевины, 0,5 мл 0,5% спиртового раствора малахитового зеленого, 5 мл толуола и взбалтывают в течение 2 мин.

Экстракт сливают в сухую мерную пробирку и доводят до объема 5 мл толуолом. Аналогично поступают с 1 мл (3 опыта) стандартного раствора сурьмы (100 мкг/мл). Измеряют светопоглощение толуольных экстрактов при 610 нм. Раствор сравнения – вода. Кювета – 1 см.

После проведения измерений оптической плотности растворов проводят расчет концентрации «металлических» токсикантов и статистическую обработку полученных результатов:

1) среднее значение и дисперсия светопоглощения исследуемого раствора

$$\bar{A}_x = \frac{\sum_{i=1}^3 A_i}{3}, S_{A_x}^2 = \frac{\sum_{i=1}^3 (A_i - \bar{A})^2}{2}$$

2) аналогично рассчитывают среднее значение и дисперсию светопоглощения стандартного раствора

3) среднее значение определяемой концентрации (мкг/мл) и ее доверительный интервал

$$\bar{C}_x = C_{\text{ст}} \frac{\bar{A}_x}{\bar{A}_{\text{ст}}} \quad (\text{в случае определения меди } \bar{C}_x = C_{\text{ст}} \frac{5 \cdot \bar{A}_x}{\bar{A}_{\text{ст}}})$$

$$\Delta \bar{C}_x = t(p; f) \frac{S}{\sqrt{3}} ;$$

$$\text{где } S = \frac{C_{\text{ст}} \sqrt{\bar{A}_{\text{ст}}^2 S_{A_x}^2 + \bar{A}_x^2 S_{\text{ст}}^2}}{\bar{A}_{\text{ст}}^2}, t(0,95;2) = 4,3$$

4) границы доверительного интервала среднего значения результатов анализа

$$C = \bar{C} \pm \Delta \bar{C}$$

5) воспроизводимость результатов анализа (относительное стандартное отклонение)

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}}$$

ЗАНЯТИЕ 8. Оформление заключения эксперта

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: научиться оформлять результаты химико-токсикологического исследования.

ХОД ЗАНЯТИЯ

****Контроль исходного уровня знаний**

1. Организация судебно-медицинской и судебно-химической экспертизы в Республике Беларусь.
2. Права и обязанности медицинского судебного эксперта-химика.
3. Основания для проведения судебно-химической экспертизы.
4. Правила проведения судебно-химической экспертизы вещественных доказательств.
5. Документация судебно-химических экспертиз.

****Составление «Заключения эксперта».**

После выполнения исследования студенты оформляют «Заключение эксперта».

«Заключение эксперта» составляют по определенной форме. Оно состоит из следующих разделов: введение, исследовательская часть и выводы.

Во введении указывают на основании каких документов проводили экспертизу; отдел (лабораторию), в которой проводили исследование; должность, фамилию, имя, отчество эксперта: стаж его работы, категорию, ученую степень; перечисляют вещественные доказательства (объекты); указывают фамилию, имя, отчества погибшего (пострадавшего); отмечают дату начала и окончания исследования; перечисляют вопросы, подлежащие исследованию. Затем излагают обстоятельства дела, приводят сведения из полученных документов.

В исследовательской части подробно описывают объекты исследования и результаты исследования с применением современных методов изолирования токсических веществ, методов их обнаружения и количественного определения.

В выводах указывают в каких органах и в каком количестве обнаружены или не обнаружены токсические вещества.

«Заключение эксперта» должно иметь подпись государственного медицинского судебного эксперта-химика, печать отдела судебно-химических экспертиз, дату окончания оформления.

При составлении «Заключения эксперта» следует обратить внимание на следующие особенности:

Заключение составляется на обеих страницах листа. Поля надо оставлять на нечетных страницах слева, на четных – справа, чтобы было удобно брошюровать.

Нельзя сокращать слова, вводить условные обозначения, писать химические формулы. В местах исправлений на полях следует писать: «Исправленному верить», подпись.

Примечание: в «Приложении» представлен примерный образец оформления «Заключения эксперта».

ЗАНЯТИЕ 9. Коллоквиум по теме: Организация судебно-медицинской и судебно-химической экспертизы. Химико-токсикологический анализ «металлических» токсикантов.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: определение уровня знаний студентов по вопросам организации судебно-медицинской и судебно-химической экспертизы и методам изолирования, обнаружения и количественного определения «металлических» токсикантов.

ХОД ЗАНЯТИЯ

Студенты получают билеты, содержащие общие вопросы по токсикологической химии и по теме: «Металлические» токсиканты. После подготовки в беседе с преподавателем определяется уровень знаний студентов.

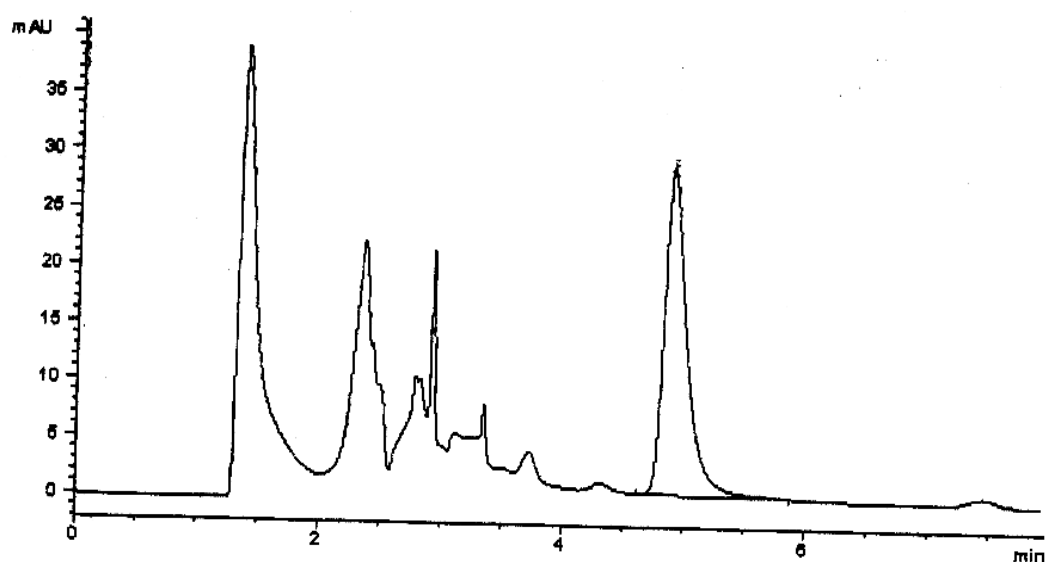
ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ

1. Предмет, разделы и задачи токсикологической химии.
2. Возникновение и развитие токсикологической химии.
3. Медицинские судебные эксперты-химики, их права и обязанности.
4. Организация судебно-медицинской и судебно-химической экспертиз.
5. Особенности судебно-химической экспертизы. Методы токсикологической химии.
6. Порядок производства химико-токсикологического исследования. Консервирование судебно-химических доказательств, их хранение в лаборатории.
7. Основания для проведения судебно-химических экспертиз. Документация судебно-химических экспертиз.
8. Классификации токсических веществ.
9. Обосновать необходимость проведения минерализации.
10. Методы минерализации биоматериала, деструкция биоматериала.
11. Минерализация серной и азотной кислотами.
12. Минерализация серной, азотной и хлорной кислотами.
13. Частные методы минерализации.
14. Методы «сухой» минерализации.

15. Методы удаления окислителей из биоматериала.
16. Методы качественного анализа минерализата. Дробный метод анализа.
17. Способы устранения мешающего влияния посторонних веществ.
18. Применение органических реагентов для обнаружения и количественного определения «металлических» токсикантов.
19. Использование маскирующих веществ при определении «металлических» токсикантов.
20. Изолирование, обнаружение, и токсикологическое значение соединений ртути, свинца, бария, марганца, хрома, серебра, меди, сурьмы, мышьяка, висмута, цинка, кадмия, таллия, этилмеркурхлорида и ТЭС.
21. Методы количественного анализа минерализата.
22. Применение методов молекулярной спектроскопии в анализе минерализата.
23. Применение методов атомной спектроскопии в анализе минерализата.
24. Правила оформления заключения эксперта.

РАЗДЕЛ 3

ВЕЩЕСТВА, ИЗОЛИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ



ЗАНЯТИЕ 10. Группа веществ, изолируемых из биоматериала методом перегонки с водяным паром.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: освоение методик качественного обнаружения «летучих» токсикантов при химико-токсикологическом исследовании.

ХОД ЗАНЯТИЯ

**** Контроль исходного уровня знаний**

1. Классификация «летучих» токсикантов.
2. Общие и частные методы изолирования летучих токсикантов (см. Приложение).
3. Условия изолирования «летучих» токсикантов методом перегонки с водяным паром.
4. Особенности изолирования синильной и уксусной кислот, этиленгликоля, тетраэтилсвинца, метанола.
5. Схема исследования «летучих» токсикантов.
6. Методы качественного обнаружения и количественного определения «летучих» токсикантов.

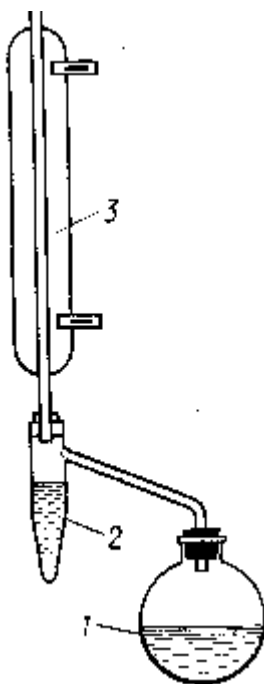


Рис. 3.1. Аппарат для изолирования этиленгликоля.

1 – круглодонная колба с биоматериалом и бензолом; 2 – приспособление для улавливания воды и этиленгликоля; 3 – холодильник.

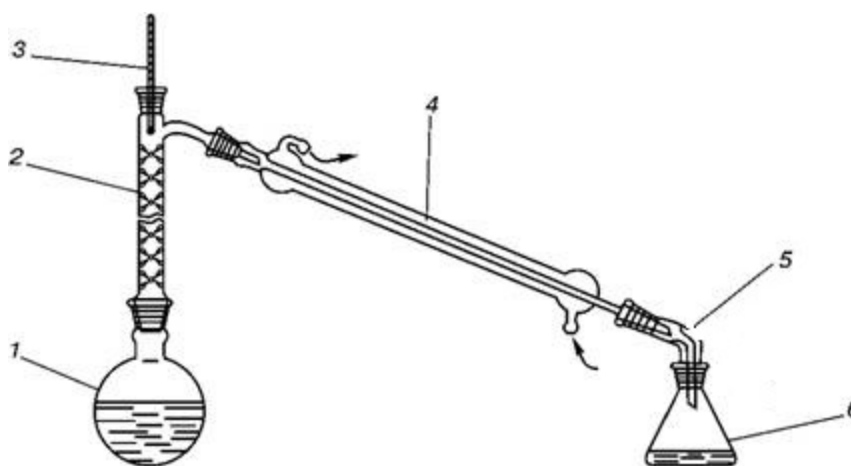


Рис. 3.2. Аппарат с дефлегматором для фракционной перегонки:
1 – колба с биоматериалом; 2 – ёлочный дефлегматор; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – аллонж; 6 – приёмник.

****Лабораторная работа**

При подготовке к занятию заполнить лабораторный журнал. Для идентификации «летучих» токсикантов проводят следующие характерные реакции:

Хлоралгидрат

1. Реакция отщепления органически связанного хлора.
2. Реакция образования изонитрила.
3. Реакция с реактивом Фелинга.
4. Реакция с реактивом Нesslerа.
5. Реакция с резорцином.
6. Реакция Фудживара.

Хлороформ

1. Реакция отщепления органически связанного хлора.
2. Реакция образования изонитрила.
3. *Реакция с резорцином.*
4. *Реакция с реактивом Фелинга.*
5. Реакция Фудживара.

1,2-дихлорэтан

1. Реакция отщепления органически связанного хлора.
2. Реакция Фудживара.
3. Реакция с периодатом калия и хромотроповой кислотой.

4. Реакция образования ацетиленида меди (I).
5. Реакция с хинолином.

Четыреххлористый углерод

1. Реакция Фудживара.
2. *Реакция отщепления органически связанного хлора.*
3. Реакция образования изонитрила.
4. *Реакция с резорцином.*

Формальдегид

1. *Реакция с фуксинсернистой кислотой.*
2. Реакция с хромотроповой кислотой.
3. *Реакция с резорцином.*
4. *Реакция с реактивом Фелинга.*
5. Реакция восстановления ионов серебра (I).
6. Реакция с кодеином в серной кислоте.

Ацетон

1. *Иодоформная проба.*
2. *Реакция с нитропруссидом натрия.*
3. *Реакция с фурфуролом.*
4. Реакция с *o*-нитробензальдегидом.

Метанол

1. Реакция с салициловой кислотой.
2. Реакция окисления до формальдегида с его последующим обнаружением.

Этанол

1. *Реакция образования иодоформа*
2. *Реакция получения ацетальдегида.*
3. *Реакция получения этилацетата.*

Изоамиловый (изобутиловый) спирт

1. Реакция получения сложного эфира с уксусной кислотой.
2. Реакция окисления перманганатом калия в кислой среде.
3. Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом.

Этиленгликоль

1. Реакция со свежесосажденным гидроксидом меди (II).
2. Реакция окисления азотной кислотой с последующим обнаружением щавелевой кислоты.

3. Реакция окисления периодатом калия с последующим обнаружением формальдегида.

Синильная кислота

1. Реакция образования берлинской лазури.
2. Реакция образования роданида железа (III).
3. Реакция образования бензидиновой сини.
4. Реакция с пикриновой кислотой.

Уксусная кислота

1. *Реакция с хлоридом железа (III).*
2. *Реакция образования этилацетата.*
3. Реакция с нитратом лантана и иодом.
4. Реакция образования индиго.

Фенол

1. *Реакция с хлоридом железа (III).*
2. Реакция образования индофенола.
3. Реакция с бромной водой.
4. Реакция Либермана.
5. Реакция с реактивом Миллона.

Крезолы

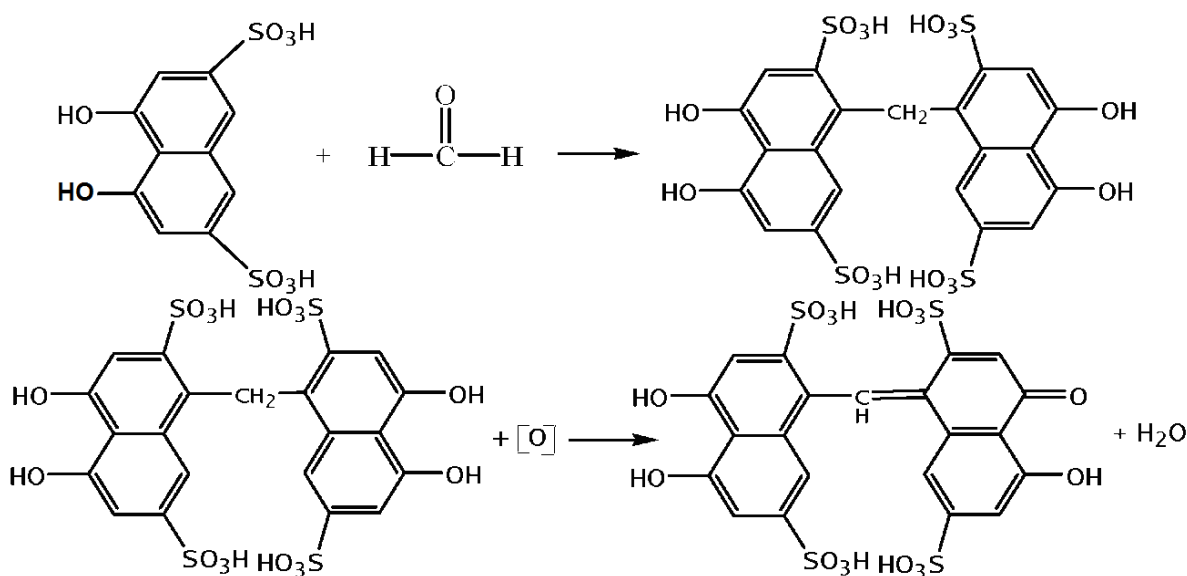
1. Реакция с хлоридом железа (III).
2. Реакция с реактивом Миллона.
3. Реакции отличия крезолов.

МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ РЕАКЦИЙ ОБНАРУЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЛЕТУЧИХ ТОКСИКАНТОВ

Формальдегид

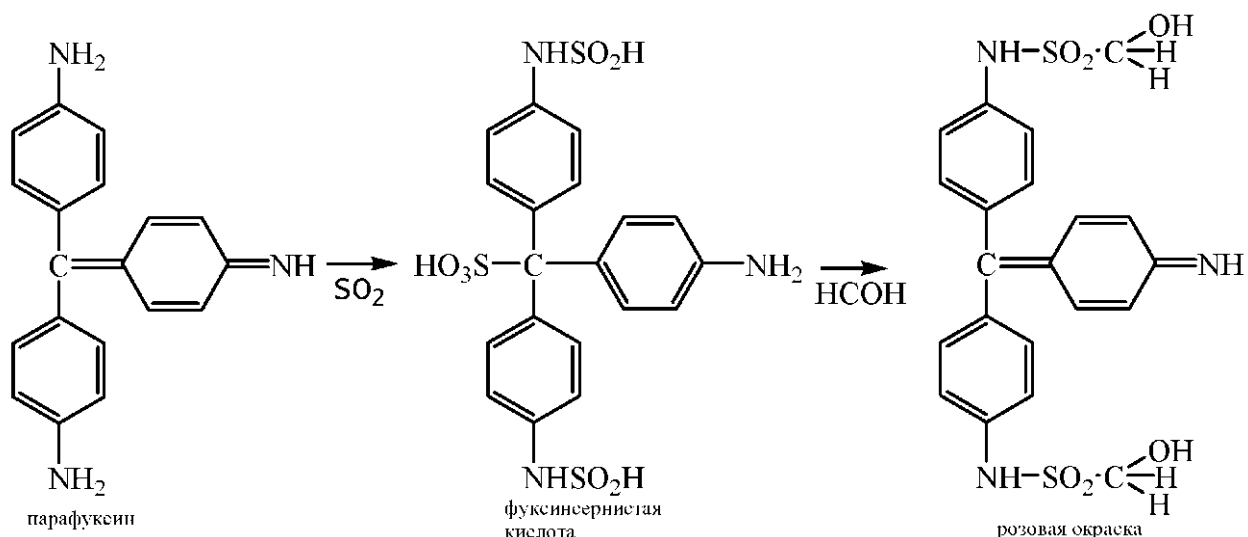
Методика выполнения реакции с хромотроповой кислотой.

Вносят в пробирку 3—5 капель исследуемого раствора, 4 мл 6 М раствора серной кислоты и несколько кристалликов хромотроповой кислоты, а затем пробирку нагревают в течение 10 мин на водяной бане до 60 °С. Наблюдают появление фиолетовой окраски.



Методика выполнения реакции с фуксинсернистой кислотой.

Вносят в пробирку 1 мл исследуемого раствора и 2—3 капли концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки взбалтывают и охлаждают проточной водой, затем прибавляют 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты. Наблюдают появление сине-фиолетовой или красно-фиолетовой окраски.



Методика выполнения реакции с метиленовым фиолетовым.

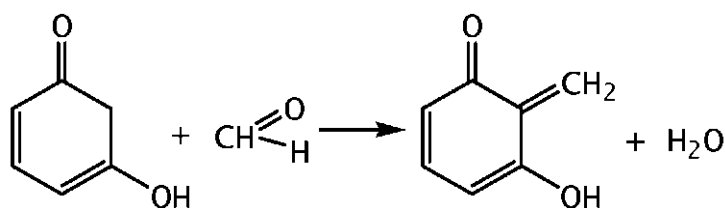
Вносят в пробирку 1 мл исследуемого раствора и по 0,5 мл 10 %-го раствора серной кислоты и раствора метилового фиолетового, обесцвеченного сульфитом или гидросульфитом натрия. Наблюдают появление сине-фиолетовой окраски. Реакция не является специфичной, так как ее дают и некоторые другие альдегиды.

Методика выполнения реакции с кодеином и серной кислотой.

Вносят в фарфоровую чашку 1 мл исследуемого раствора и прибавляют 5 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствора прибавляют 0,02—0,03 г кодеина. Наблюдают появление сине-фиолетовой или красно-фиолетовой окраски.

Методика выполнения реакции с резорцином.

Вносят в пробирку 1 мл исследуемого раствора и 1 мл 1 %-го раствора резорцина в 10%-м растворе гидроксида натрия. Раствор нагревают в течение 3—5 мин на водяной бане. Наблюдают появление розовой или малиновой окраски. Подобную реакцию дают уксусный альдегид, акролеин, фурфурол и др.

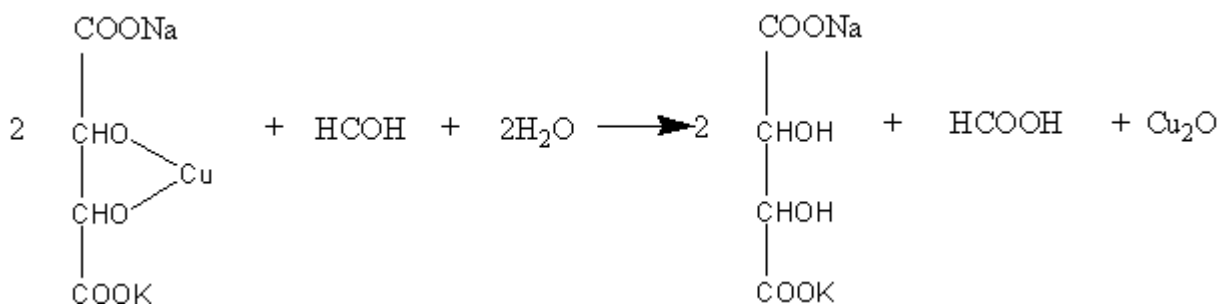


Методика выполнения реакции образования «серебряного зеркала».

В очищенную от жира пробирку вносят 5 капель 1 %-го раствора нитрата серебра (I) и по каплям прибавляют 10%-й раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка. К полученному раствору прибавляют 1 мл исследуемого раствора, а затем раствор нагревают на пламени горелки. Наблюдают образование «серебряного зеркала». Оптимальным значением pH раствора является pH = 8...9. При высокой температуре «серебряное зеркало» не образуется, а выпадает бурый осадок серебра.

Методика выполнения реакции с реактивом Фелинга.

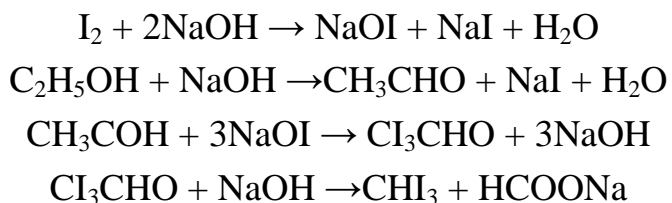
Вносят в пробирку 1 мл исследуемого раствора и прибавляют 1—2 капли 10 %-го раствора гидроксида натрия до щелочной реакции (по лакмусу) и 2—3 капли реактива Фелинга. Раствор интенсивно взбалтывают и нагревают на пламени газовой горелки. Наблюдают образование желтого или красного осадка указывает.



Этанол

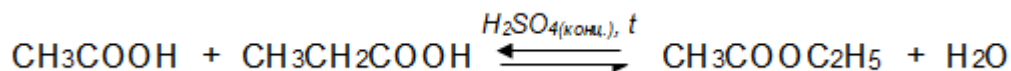
Методика выполнения реакции образования иодоформа.

Вносят в пробирку 1 мл исследуемого раствора, 2 мл 5 %-го раствора гидроксида натрия или карбоната натрия и по каплям прибавляют 1 %-й раствор иода в 2 %-м растворе иодида калия до слабо-желтой окраски. Раствор несколько минут нагревают на водяной бане (50 °C). Ощущается запах йодоформа при наличии этанола.



Методика выполнения реакции образования этилацетата.

Вносят в пробирку 1 мл исследуемого раствора, 0,1 г высушенного ацетата натрия и по каплям прибавляют 2 мл концентрированной серной кислоты. Раствор нагревают на пламени горелки до выделения пузырьков газа. Ощущается специфический запах этилацетата.



Методика выполнения реакции образования ацетальдегида.

В пробирку к 1 мл исследуемого раствора прибавляют 10 %-й раствор серной кислоты до получения кислой среды (по лакмусу) и по каплям 10%-й раствор дихромата калия до тех пор, пока жидкость не станет оранжево-красной. Раствор оставляют на 3–5 минут при комнатной температуре. При наличии этанола в исследуемом растворе появляется запах уксусного альдегида.



Изоамиловый спирт

Все характерные реакции на изоамиловый спирт выполняют при отсутствии воды. Поэтому изоамиловый спирт экстрагируют из дистиллята диэтиловым эфиром. Затем часть эфирного экстракта помещают в фарфоровую чашку и после выпаривания эфира в полученных остатках определяют изоамиловый спирт.

Методика выполнения реакции с салициловым альдегидом.

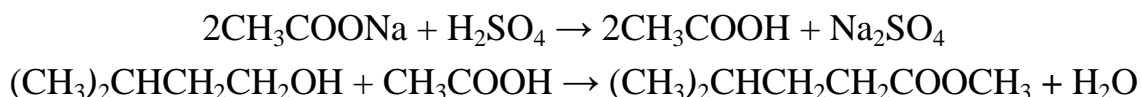
К остатку после выпаривания в фарфоровой чашке диэтилового эфира прибавляют 1 мл 1 %-го спиртового раствора салицилового альдегида и 3 мл концентрированной серной кислоты. Затем после охлаждения содержимого фарфоровой чашки ее помещают на 3 мин на кипящую водяную баню. Наблюдают появление розово-красной окраски.

Методика выполнения реакции с *n*-диметиламинобензальдегидом.

К остатку после испарения эфира прибавляют 5—10 капель 5 %-го раствора *n*-диметиламинобензальдегида в концентрированной серной кислоте и наблюдают появление темно-красной окраски.

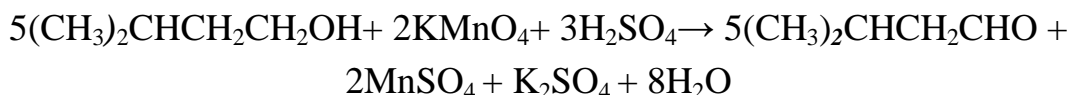
Методика выполнения реакции образования изоамилацетата.

К остатку после испарения эфира прибавляют 2 капли концентрированной серной кислоты и около 0,03 г ацетата натрия. При нагревании фарфоровой чашки ощущается характерный запах изоамилацетата (запах грушевой эссенции). При добавлении к смеси реагирующих веществ 20—25-кратного объема воды запах становится более выраженным.



Методика выполнения реакции окисления изоамилового спирта.

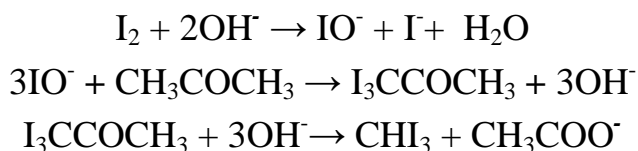
Остаток в фарфоровой чашке смывают в пробирку с помощью диэтилового эфира и эфир выпаривают досуха. К остатку в пробирке прибавляют по 3—5 капель 10%-го раствора перманганата калия и концентрированной серной кислоты. Пробирку нагревают на кипящей водяной бане в течение 1—2 мин. Ощущается запах альдегида изовалериановой кислоты, а затем — запах изовалериановой кислоты.



Ацетон

Методика выполнения реакции образования йодоформа.

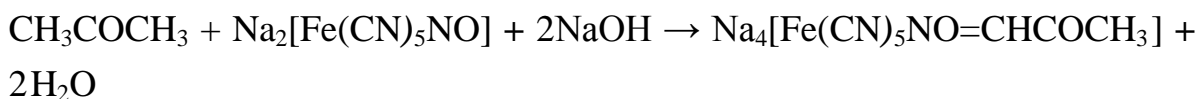
К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл 10 %-го раствора аммиака и 3-4 капли раствора йода в иодиде калия. Наблюдают образование желтого осадка йодоформа с характерным запахом.



Методика выполнения реакции с нитропруссидом натрия.

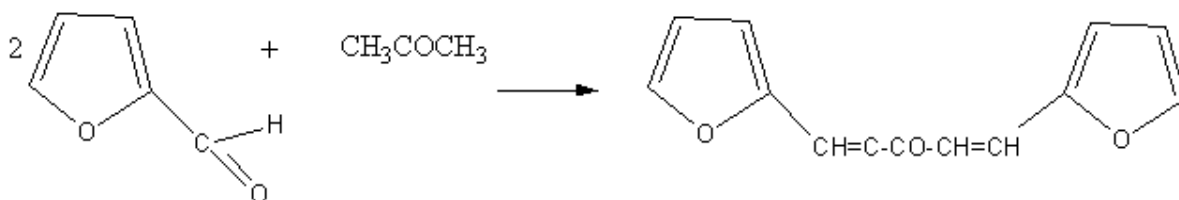
К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл 2,5 М раствора гидроксида натрия и 5 капель 1 %-го свежеприготовленного раствора

нитропруссид натрия. Наблюдают появление красной или оранжево-красной окраски.



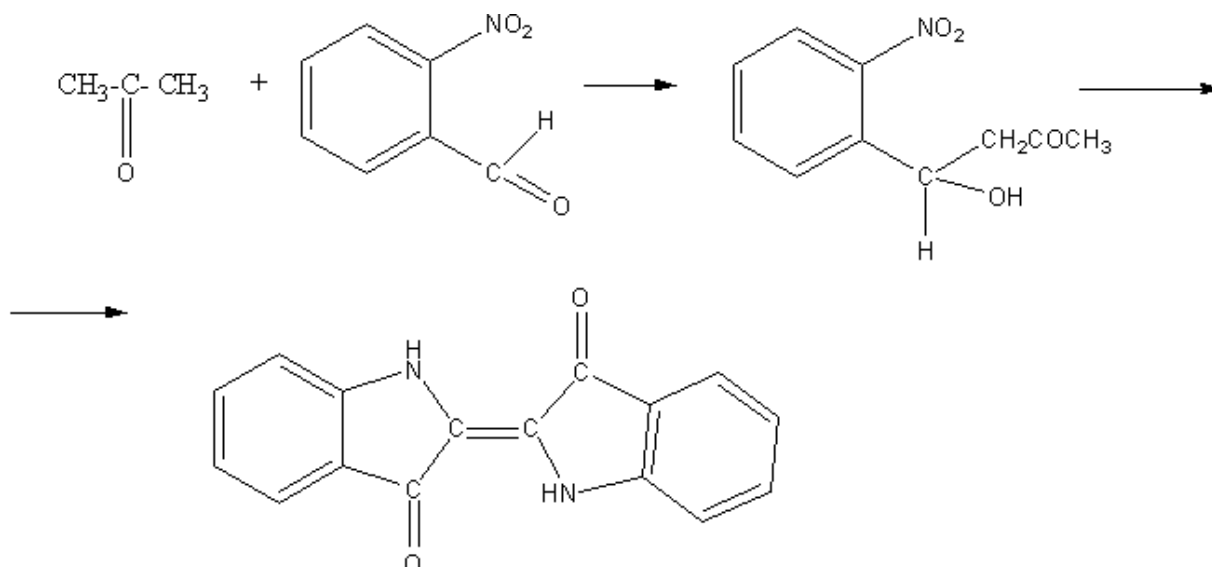
Методика выполнения реакции с фурфуролом.

К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 5 капель 1 %-го раствора фурфурола в этаноле и 3 капли 10 %-го раствора гидроксида натрия. Через 3—5 мин к этому раствору прибавляют 10—12 капель концентрированной хлороводородной кислоты. При наличии ацетона появляется красная окраска.



Методика выполнения реакции с *o*-нитробензальдегидом.

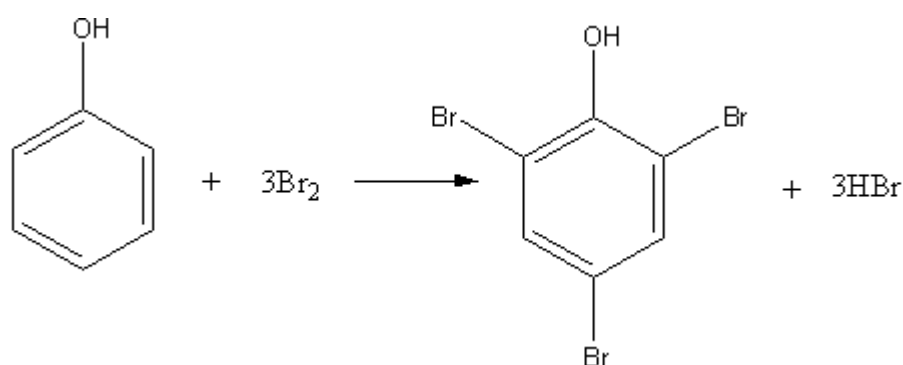
3—5 капель исследуемого раствора вносят в пробирку и добавляют каплю насыщенного раствора *o*-нитробензальдегида в 2 М растворе гидроксида натрия. Раствор нагревают слегка на водяной бане, а затем охлаждают до комнатной температуры. Прибавляют 1 мл хлороформа в пробирку и взбалтывают. Наблюдают появление синей окраски хлороформного слоя (образуется индиго).



Фенол

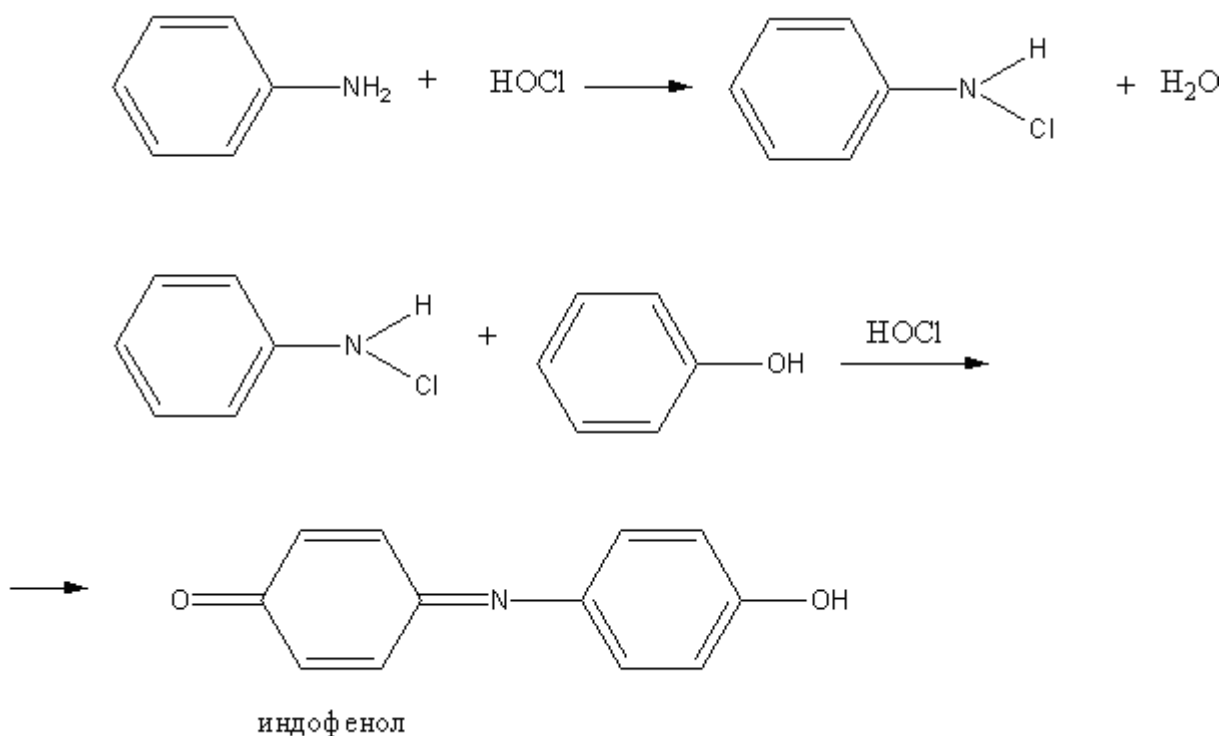
Методика выполнения реакции с бромной водой.

Прибавляют 3—5 капель бромной воды к 0,5—1,0 мл исследуемого раствора и наблюдают образование желтовато-белого осадка трибромфенола.



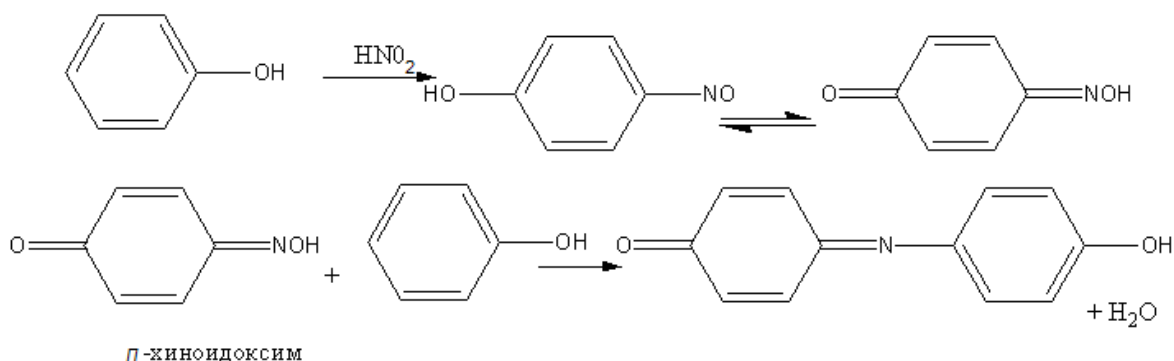
Методика выполнения индофеноловой реакции.

1 каплю анилина и 2 мл раствора гипохлорита натрия прибавляют к 0,5—1,0 мл исследуемого раствора и наблюдают появление грязно-фиолетовой окраски, переходящую в синюю после добавления аммиака.



Методика выполнения реакции Либермана.

1—2 капли исследуемого раствора или эфирного экстракта, содержащего фенол, вносят в тигель и выпаривают досуха. К остатку добавляют каплю 1%-го свежеприготовленного раствора нитрита натрия в концентрированной серной кислоте и раствор оставляют на несколько минут. После охлаждения раствора по каплям прибавляют 4 М раствор гидроксида натрия до щелочной реакции (по лакмусу). Наблюдают появление синей окраски, которая может переходить в красную, а затем в зеленую, что свидетельствует о наличии фенола в пробе.



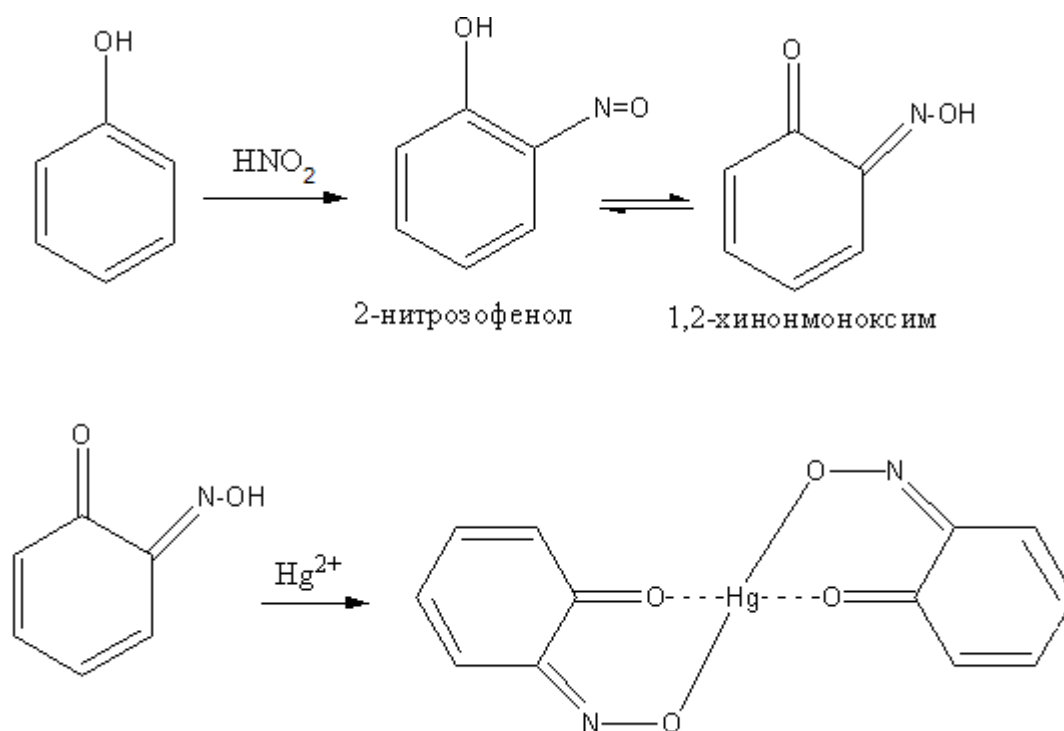
Методика выполнения реакции с хлоридом железа (III).

В фарфоровую чашку помещают 1—2 капли исследуемого раствора и прибавляют 1—2 капли свежеприготовленного 5 %-го раствора хлорида

железа (III). Наблюдают появление фиолетовой или сине-фиолетовой окраски, исчезающей от прибавления воды, кислот и спирта.

Методика выполнения реакции Миллона.

В тигель помещают 1-2 капли исследуемого раствора и 1—2 капли реактива Миллона, оставляют на несколько минут. Наблюдают появление красной окраски. Если окраска сразу не появляется, то раствор нагревают на кипящей водяной бане.



Методика выполнения реакции с бензальдегидом.

Вносят в пробирку 0,1—0,5 мл исследуемого раствора, 2 мл концентрированной серной кислоты и 1—2 капли бензальдегида. При нагревании раствора до кипения наблюдают появление темно-красной окраски. После охлаждения раствора и прибавления 10 мл воды и 10%-го раствора гидроксида натрия до щелочной реакции (по лакмусу) окраска изменяется до сине-фиолетовой. При добавлении диэтилового эфира или хлороформа к этому раствору и взбалтывании наблюдают окрашивание слоя органического растворителя.

Крезолы

Методики выполнения реакций:

o-крезол можно обнаружить при помощи реакций с хлоридом железа (III), бензальдегидом, с реактивом Миллона, а также при помощи реакции Либермана, индофеноловой реакции. Для отличия *o*-крезола от *m*- и *p*-крезолов применяют реакции с бензальдегидом и хлоридом железа (III). *o*-крезол дает реакцию с бензальдегидом, другие крезолы не дают этой реакции. Реакции крезолов с хлоридом железа (III) различаются аналитическим эффектом. При взаимодействии *o*-крезола с хлоридом железа (III) наблюдают появление синей окраски, а *p*-крезол с хлоридом железа (III) дает красно-фиолетовую окраску.

m-крезол, как и *o*-крезол, дает индофеноловую реакцию, реакцию Либермана, реакции с хлоридом железа (III) и реактивом Миллона. Однако *m*-крезол не дает характерной окраски с бензальдегидом. С хлоридом железа (III) *m*-крезол дает красно-фиолетовую окраску, а другие крезолы с этим реактивом дают синюю окраску.

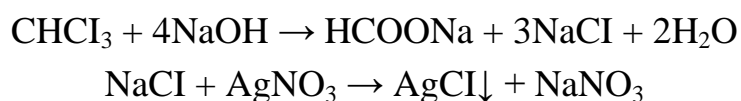
p-крезол дает характерную окраску с хлоридом железа и реактивом Миллона. Однако *p*-крезол не дает индофеноловой реакции и реакции Либермана, а также не дает окраски с бензальдегидом.

Методики выполнения характерных аналитических реакций на крезолы аналогичны методикам выполнения соответствующих реакций на фенол.

Хлороформ

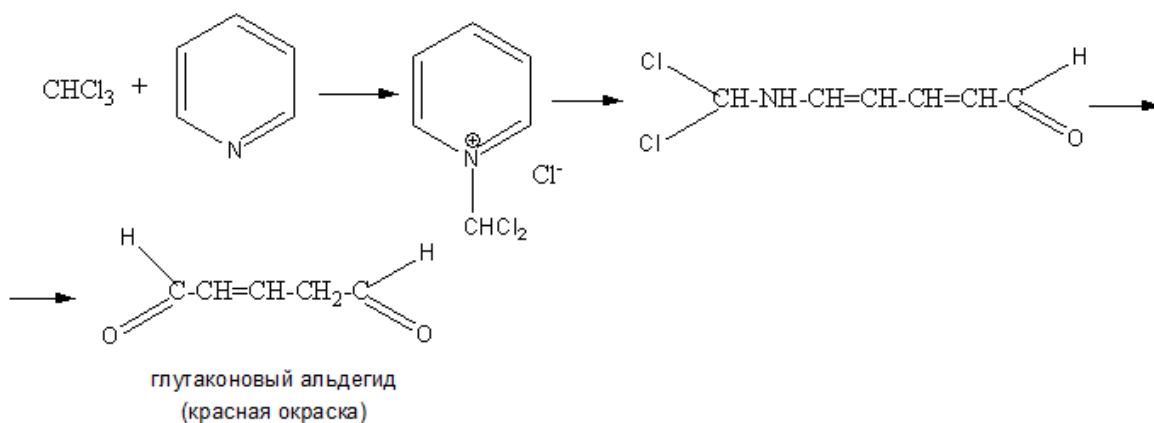
Методика выполнения реакции отщепления хлора.

К 1—2 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл 10%-го спиртового раствора гидроксида натрия и нагревают на пламени горелки в течение 3—5 мин. После охлаждения раствор подкисляют 10 %-м раствором азотной кислоты до кислой реакции на лакмус и прибавляют 0,5 мл 1 %-го раствора нитрата серебра (I). Наблюдают появление белого осадка, растворимого в аммиаке.



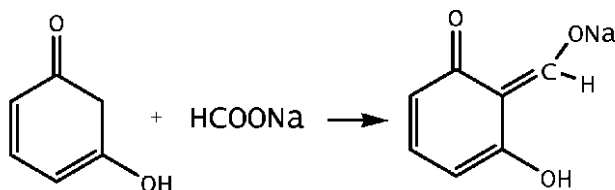
Методика выполнения реакции Фудживара.

В пробирку к 2—3 мл исследуемого раствора прибавляют по 2 мл свежеперегнанного пиридина и 10 %-го раствора гидроксида натрия. Раствор нагревают на водяной бане в течение 2—3 мин. Наблюдают появление красной окраски.



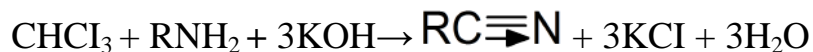
Методика выполнения реакции с резорцином.

Вносят в пробирку по 1 мл исследуемого раствора и 10 %-го свежеприготовленного раствора резорцина в 10%-м растворе гидроксида натрия. Пробирку нагревают на кипящей водяной бане в течение 5—10 мин. Наблюдают появление розовой или малиновой окраски.



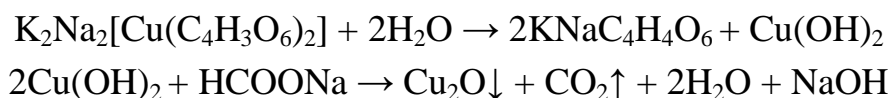
Методика выполнения реакции образования изонитрила.

В пробирку к 1 мл исследуемого раствора прибавляют 10 капель 10 %-го спиртового раствора гидроксида натрия и одну каплю водного раствора анилина. Раствор нагревают на водяной бане в течение 1—2 мин. Ощущают появление неприятного запаха изонитрила.



Методика выполнения реакции с реактивом Фелинга.

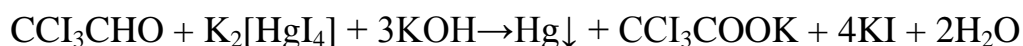
Вносят в пробирку по 2 мл исследуемого раствора, 10 %-го раствора гидроксида натрия и 5 капель реактива Фелинга. Раствор нагревают на водяной бане. Наблюдают образование желтого осадка. Через некоторое время окраска осадка переходит в красную.



Хлоралгидрат

Методика выполнения реакции с реактивом Несслера.

В пробирку к 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли реактива Несслера и раствор взбалтывают. Наблюдают образование кирпично-красного осадка, окраска которого с течением времени становится грязно-зеленой.



Четыреххлористый углерод

Методика выполнения реакции отщепления хлора.

В пробирку вносят 1—2 мл исследуемого раствора и 1 мл 10%-го спиртового раствора гидроксида натрия. Пробирку нагревают на пламени горелки в течение 3—5 мин. После охлаждения раствор подкисляют 10%-м раствором азотной кислоты до кислой реакции на лакмус и прибавляют 0,5 мл 1 %-го раствора нитрата серебра. Наблюдают появление белого растворимого в аммиаке осадка.

Методика выполнения реакции Фудживара.

В пробирку к 2—3 мл исследуемого раствора прибавляют по 2 мл свежеперегнанного пиридина 10 %-го раствора гидроксида натрия. Раствор нагревают на водяной бане в течение 2—3 мин. Наблюдают появление красной окраски раствора.

Методика выполнения реакции с резорцином.

В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора и 1 мл 10%-го свежеприготовленного раствора резорцина в 10%-м растворе гидроксида натрия. После нагревания пробирки на кипящей водяной бане в течение 5—10 мин появляется розовая или малиновая окраска. Параллельно выполняют «холостой» опыт.

Методика выполнения реакции образования изонитрила.

В пробирку к 1 мл исследуемого раствора прибавляют 10 капель 10 %-го спиртового раствора гидроксида натрия и одну каплю водного раствора анилина. Раствор нагревают на водяной бане 1—2 мин. Ощущают неприятный запах изонитрила.

Методика выполнения реакции с 2,7-диоксинафталином.

В пробирку вносят 1–2 капли исследуемого раствора, прибавляют 2 мл циклогексанола, крупинку гидроксида натрия и 2–3 кристаллика 2,7-диоксинафталины. Раствор нагревают до кипения и продолжают нагревание в течение 1 мин. Затем раствор сливают с нерастворившегося гидроксида натрия, охлаждают, прибавляют к нему 2 мл ледяной уксусной кислоты и 4 мл этанола и взбалтывают. При наличии CCl_4 в исследуемой жидкости наблюдают появление светло-бурой окраски, которая переходит в зелено-желтую. Хлороформ в этих условиях дает темно-красную окраску.

1,2-дихлорэтан

Методика выполнения реакции Фудживара.

К 2—3 мл исследуемого раствора прибавляют 2 мл свежеперегнанного пиридина и 2 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. Раствор нагревают на водяной бане в течение 2—3 мин. Наблюдают появление красной окраски.

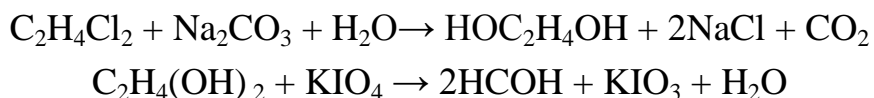
Методика выполнения реакции отщепления атомов хлора.

В ампулу вместимостью 1 мл помещают 0,5 мл исследуемого раствора и 0,5 мл 10%-го раствора карбоната натрия. Ампулу запаивают и на 1 ч помещают в кипящую воду. После охлаждения ампулу

вскрывают. Содержимое ампулы переносят в пробирку, прибавляют 10 %-й раствор азотной кислоты до кислой реакции на лакмус и 3—5 капель 1%-го раствора нитрата серебра (I). Наблюдают образование белого творожистого осадка хлорида серебра (I).

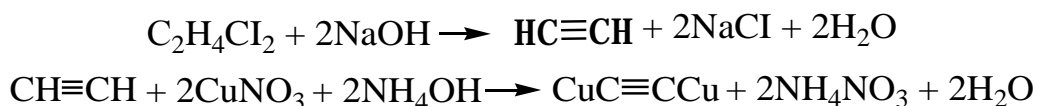
Методика выполнения реакции образования этиленгликоля и окисления его до формальдегида.

В ампулу вместимостью 1 мл помещают 0,5 мл исследуемого раствора и 0,5 мл 10%-го раствора карбоната натрия. Ампулу запаивают и нагревают в течение 1—2 ч на водяной воде. Ампулу охлаждают, вскрывают и содержимое переносят в пробирку. К раствору по каплям прибавляют 10%-й раствор серной кислоты до кислой реакции на лакмус, а затем прибавляют 2 капли 5%-го раствора периодата калия в 0,5 М растворе серной кислоты. Для качественного обнаружения образовавшегося формальдегида проводят реакции с хромотроповой или фуксинсернистой кислотой.



Методика выполнения реакции образования ацетиленида меди (I).

В ампулу вместимостью 1 мл вносят 0,5 мл исследуемого раствора и 0,5 мл 30 %-го раствора гидроксида натрия. Ампулу запаивают и нагревают в кипящей воде в течение 60 мин. Ампулу охлаждают, вскрывают и содержимое переносят в пробирку, в которую прибавляют 30%-й раствор уксусной кислоты до кислой реакции на лакмус. Затем к полученному раствору прибавляют 2 капли свежеприготовленного аммиачного раствора соли меди (I). Наблюдают появление розовой или красно-фиолетовой окраски.



Методика выполнения реакции с хинолином.

Вносят в пробирку 0,2—0,3 мл свежеперегнанного хинолина, прибавляют каплю исследуемого раствора. Смесь нагревают на пламени

горелки в течение 3—5 мин. Наблюдают появление бурой или буровато-красной окраски.

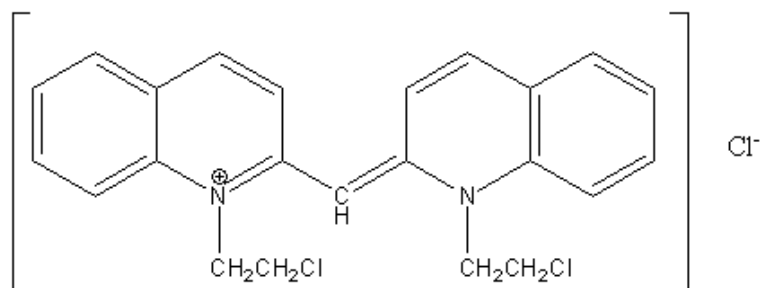


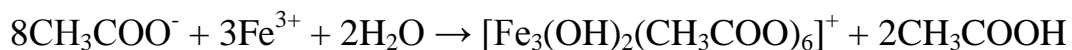
Таблица 3.1 Общие и характерные реакции обнаружения некоторых алкилгалогенидов

Реакции	Алкилгалогениды			
	Хлоро- форм	Хлорал- гидрат	тетрахлорметан	1,2- дихлорэтан
отщепление хлора	+	+	+	+
Фудживара	+	+	+	+
образование изонитрила	+	+	+	-
с реактивом Фелинга	+	+	-	-
с резорцином	+	+	+	-
с реактивом Несслера	-	+	-	-
образование этиленгликоля	-	-	-	+
образование ацетиленида меди (I)	-	-	-	+
с хинолином	-	-	-	+
с 2,7 – диокси-нафталином	+	-	+	-

Уксусная кислота

Методика выполнения реакции с хлоридом железа (III).

К 2—3 мл исследуемого раствора прибавляют 1 каплю 5%-го свежеприготовленного раствора хлорида железа (III). Наблюдают появление красной окраски раствора. При нагревании раствора происходит гидролиз и выпадает бурый осадок.

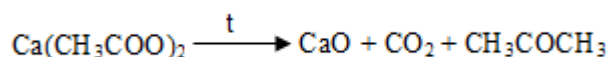
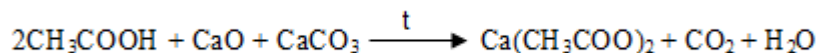


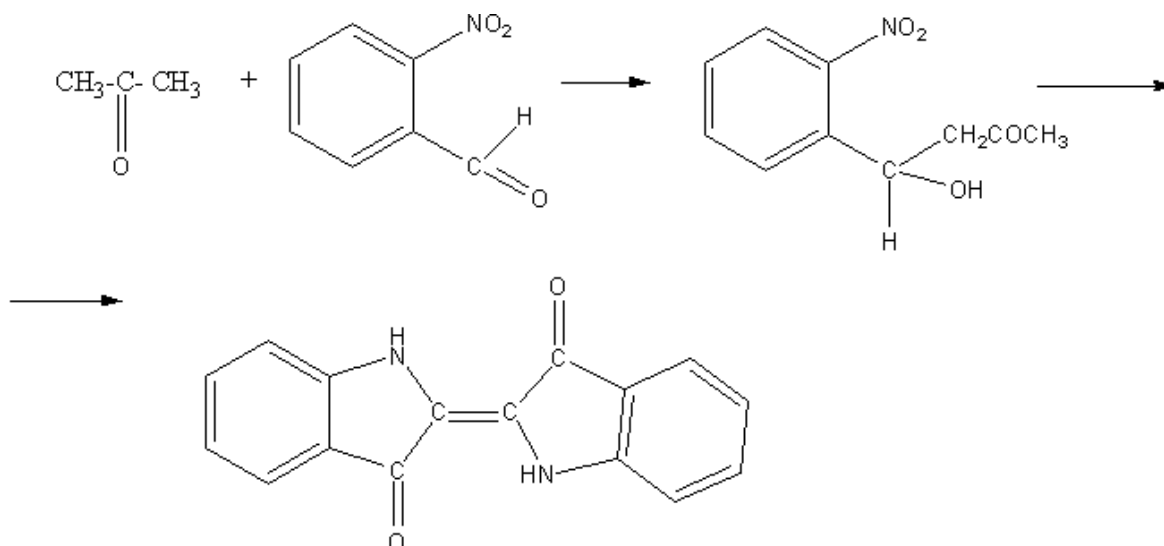
Методика выполнения реакции с нитратом лантана и йодом.

В пробирку к 1 мл исследуемого раствора прибавляют 0,5 мл 5 %-го водного раствора нитрата лантана, 0,5 мл 0,25 %-го спиртового раствора йода и 5 капель 2 М раствора аммиака. Наблюдают появление интенсивной синей или коричнево-фиолетовой окраски.

Методика выполнения реакции образования индиго.

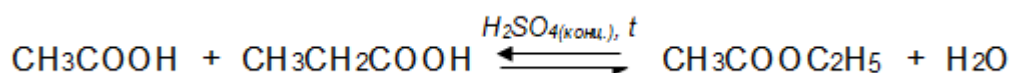
10 мл дистиллята вносят в пробирку и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют смесь равных количеств оксида кальция и карбоната кальция. Отверстие пробирки накрывают фильтровальной бумагой, смоченной свежеприготовленным раствором о-нитробензальдегида в 5 %-м растворе гидроксида натрия. Пробирку нагревают на пламени горелки до прокаливании ее содержимого. При наличии ацетат-ионов в исследуемом растворе на бумаге, пропитанной раствором о-нитробензальдегида, появляется синее пятно (окраска индиго).





Методика выполнения реакции образования этилацетата.

Вносят в пробирку 3—5 мл дистиллята и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 1 мл этанола и 2 мл концентрированной серной кислоты, а затем раствор нагревают на пламени горелки. Ощущают появление специфического запаха этилацетата.



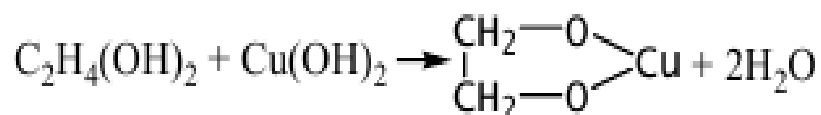
Этиленгликоль

Методика выполнения реакции окисления этиленгликоля и обнаружение формальдегида.

В пробирку к 3—4 мл дистиллята прибавляют 5 капель 12 %-го раствора серной кислоты, 5 капель 5%-го раствора периодата калия в 5 %-м растворе серной кислоты и взбалтывают. Через 4—5 мин прибавляют 4 капли раствора фуксинсернистой кислоты и наблюдают появление сине-фиолетовой или красно-фиолетовой окраски.

Методика выполнения реакции с сульфатом меди (II).

В пробирку к 2—3 мл исследуемого раствора прибавляют 1—2 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия и 3—4 капли 10 %-го раствора сульфата меди (II). Наблюдают появление голубой окраски, что указывает на наличие этиленгликоля в исследуемом растворе.



Занятие 11. Решение ситуационных задач по теме: «Летучие» токсиканты.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: научить студентов правильно проводить изолирование «летучих» токсикантов из биоматериала и составлять схему химико-токсикологического анализа дистиллята.

ХОД ЗАНЯТИЯ

Каждому студенту предлагается ситуационная задача, при решении которой необходимо выделить «летучие» токсиканты из биоматериала, применить характерные реакции для качественного обнаружения и выбрать метод количественного определения.

ОБРАЗЕЦ РЕШЕНИЯ СИТУАЦИОННОЙ ЗАДАЧИ

Задача №1

На судебно-химическое исследование доставлены: желудок – 500 г, кишечник – 500 г, печень – 400 г, сальник – 300 г, кровь – 10 мл, моча – 50 мл.

Краткие обстоятельства дела: Гражданин А. в похмельном состоянии случайно выпил неизвестную жидкость, скончался на третьи сутки в больнице. При поступлении больного проводилось промывание желудка и симптоматическая терапия. Точная причина отравления не установлена. Смерть наступила вследствие уремии, отека легких и острой сердечно-сосудистой недостаточности. При морфологическом исследовании обнаружены разнообразные кровоизлияния во внутренних органах.

Цель исследования: провести химико-токсикологический анализ на органические растворители и этиленгликоль.

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ:

Объекты: желудок – 100 г, кишечник –100 г, печень –100 г, сальник – 100 г.

Изолирование – перегонка с водяным паром.

Объекты измельчают, подкисляют щавелевой кислотой до кислой реакции по лакмусу, перегоняют с водяным паром и собирают 25 мл дистиллята.

Ход исследования	Результат
Исследование дистиллята	
1. Печень	++
желудок	-
кишечник	+
сальник	+++
по реакции отщепления органически связанного хлора	
2. Печень	+++
желудок	-
кишечник	+
сальник	+++
по реакции образования изонитрила	
3. Печень	+
желудок	-
кишечник	-
сальник	++
по реакции с резорцином	
4. Печень	+
желудок	-
кишечник	-
сальник	+
по реакции восстановления Фелинговой жидкости	
7 мл дистиллята извлекают эфиром, эфир испаряют, остаток растворяют в воде и проводят реакцию № 2.	
печень	-
сальник	-
5. Печень	-

желудок -
кишечник -
сальник -

по реакции образования иодоформа

Специальное исследование на этиленгликоль.

Объекты: печень – 100 г

Изолирование: азеотропная перегонка с бензолом, водная фаза исследуется реакциями:

печень -

по реакции окисления с периодатом калия и последующим обнаружением формальдегида реакцией с фуксинсернистой кислотой.

Предварительное заключение: получены положительные реакции на хлорорганические соединения, которыми могут быть четыреххлористый углерод и хлороформ. Для точного установления природы хлорорганического растворителя необходимо провести ГХ-анализ.

ГХ-исследование:

Объекты: кровь – 5 мл, моча – 5 мл; сальник – 5 г.

Дистиллят в количестве 1 мл получают микроотгонкой.

Объем вводимой пробы – 1 мкл. Внутренний стандарт – пропанол.

Условия хроматографирования: детектор – ДИП,

колонка №1 длиной 1 м, внутр. диаметр 3 мм, сорбент полисорб ;

колонка №2 длиной 3 м, внутр. диаметр 3 мм, 24% ДЭГС на хроматоне.

Газ-носитель – гелий, скорость – 40 мл/мин на обеих колонках

Температура испарителя – 175° С, температура термостата колонок – 140 °С

Результаты: относительные времена удерживания – полисорб (2,18; 3,22); ДЭГС (0,79; 0,45)

Заключение: В результате проведенного исследования найдено: четыреххлористый углерод и следы хлороформа.

ЗАНЯТИЕ 12. Изолирование «летучих» ядов методом перегонки с водяным паром.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: освоить методику изолирования «летучих» токсикантов из биологического материала.

ХОД ЗАНЯТИЯ

**** Контроль исходного уровня знаний**

1. Обосновать выбор объекта исследования при проведении судебно-химической экспертизы на группу веществ, изолируемых перегонкой с водяным паром.
2. Правила консервирования и проведения наружного осмотра вещественных доказательств.
3. Для чего и чем подкисляют (подщелачивают) биоматериал перед перегонкой с водяным паром?
4. Порядок проведения изолирования «летучих» токсикантов.
5. Способы концентрирования и очистки дистиллята.

*** Лабораторная работа**

Получить у преподавателя 10 мл крови (мочи), содержащей «летучие» токсиканты. Описать характер и свойства полученного объекта (запах, цвет, объем, наличие примесей, pH). Полученную биологическую жидкость подкислить 20% раствором щавелевой кислоты до pH = 2 по универсальной индикаторной бумаге и перенести в круглодонную колбу (рис. 3.3). Емкость из-под биологической жидкости дважды промыть 10 мл воды очищенной, сливая промывные воды в колбу для перегонки. Колбу сразу же закрыть пробкой, снабженной стеклянной трубкой. Через трубку, доходящую почти до дна колбы, присоединить колбу для перегонки к парообразователю с кипящей водой. Колбу с биоматериалом присоединить к холодильнику Либиха. На конец холодильника надеть аллонж для стекания дистиллята в приемник. Во время перегонки вода в парообразователе и в водяной бане, в которую установлена колба для перегонки, должна быть нагрета до кипения. Проводить перегонку с водяным паром до получения дистиллята объемом 10 мл. Приемник с дистиллятом укупорить, подписать и оставить в отведенном месте до следующего занятия.

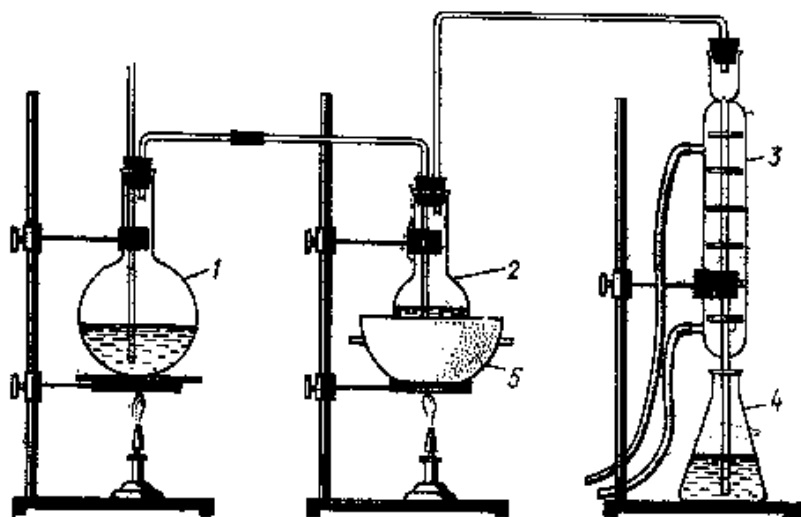


Рис.3.3. Аппарат для перегонки «летучих» токсикантов с водяным паром:

1 – парообразователь; 2 – круглодонная колба с биоматериалом; 3 – холодильник; 4 – приемник; 5 – водяная баня.

ЗАНЯТИЕ 13. Анализ дистиллята химическим методом.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: освоить методики идентификации «летучих» токсикантов, выделенных из биологического материала.

ХОД ЗАНЯТИЯ

****Контроль исходного уровня знаний**

Тест-контроль по реакциям качественного обнаружения и количественного определения «летучих» токсикантов. В полученном билете отметить правильные ответы и написать уравнения реакций.

Пример **тест-контроля** по теме «Вещества, изолируемые перегонкой с водяным паром»: Билет №

1. Метиловый спирт в присутствии формальдегида можно определить по реакции: 31 – с хромотроповой кислотой; 32 – с салициловой кислотой; 33 – с кодеином и серной кислотой; 34 – образования иодоформа; 35 – с фурфуролом; 36 – методом ГЖХ; 37 – методом Крамаренко. Отметить правильные ответы и написать уравнения соответствующих реакций.

2. Этанол при судебно-химическом исследовании определяют количественно: 38 – методом ГЖХ; 39 – методом фотометрии; 40 – гравиметрическим методом; 41 – методом ИК-спектрометрии; 42 – методом комплексонометрии; 43 – методом рефрактометрии. Отметить номера правильных ответов.

****Лабораторная работа**

Выполнить химический анализ дистиллята, полученного на предыдущем занятии. При этом придерживаться определенной схемы качественного исследования дистиллята: при положительном результате реакции отщепления органически связанного хлора проводится внутригрупповая идентификация галогенпроизводных углеводов алифатического ряда. Затем выполняются реакции качественного обнаружения формальдегида, иодоформная проба, реакция с раствором хлорида железа (III). С учетом полученных результатов проводятся дополнительные подтверждающие исследования.

ЗАНЯТИЕ 14. Газохроматографическое определение «летучих» токсикантов.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: научиться правильно интерпретировать результаты газохроматографического определения «летучих» токсикантов.

ХОД ЗАНЯТИЯ

****Контроль исходного уровня знаний**

1. Основные хроматографические параметры.
2. Общая характеристика метода газовой хроматографии.
3. Устройство и принцип работы газового хроматографа.
4. Хроматографические колонки.
5. Адсорбенты.
6. Неподвижные и подвижные фазы в газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии.
7. Классификация детекторов.
8. Методы пробоподготовки при определении «летучих» токсикантов в биологических объектах.

9. Особенности газохроматографического определения летучих веществ.
10. Качественный газохроматографический анализ.
11. Количественное определение летучих токсикантов методом газовой хроматографии.

****Лабораторная работа**

Рассчитать относительные исправленные объемы удерживания определяемых «летучих» токсикантов и, пользуясь идентификационными таблицами, провести качественное их обнаружение в биологической жидкости. Результаты сравнить с данными, полученными химическим методом.

Основные хроматографические параметры. Обработка хроматограмм

Зависимость сигнала детектора от времени или объема газа-носителя, пропущенного через колонку, называется **хроматограммой**. Часть хроматограммы, зарегистрированная при прохождении через колонку только одного газа-носителя, называется нулевой линией. Часть хроматограммы, зарегистрированная при выходе из колонки одного компонента, называется пиком. Каждому компоненту анализируемой смеси соответствует один пик (при неполном разделении один пик может соответствовать нескольким компонентам)

Время от момента ввода пробы до момента регистрации максимума пика называется временем удерживания (t_R). Время удерживания является качественной характеристикой определяемого вещества. Оно зависит от природы вещества, сорбента и условий проведения анализа. Время удерживания зависит также от плотности упаковки сорбента и может отличаться от колонки к колонке. Поэтому обычно пользуются исправленным временем удерживания (t_R'). Этот параметр рассчитывают по формуле:

$$t_R' = t_R - t_0 \quad (1)$$

где t_0 - время удерживания несорбируемого газа (воздух, оксиды азота и др.).

Время удерживания вещества складывается из времени нахождения вещества в неподвижной фазе и времени нахождения в газе-носителе. Последняя величина соответствует времени удерживания несорбируемого компонента. Таким образом, исправленное время

удерживания соответствует времени нахождения вещества в неподвижной фазе (в растворенном или сорбированном состоянии).

С целью получения более воспроизводимых результатов рассчитывают относительные параметры удерживания. В качестве стандартных веществ выбирают вещества с близкими к определяемому веществу хроматографическими характеристиками.

Отношение исправленного времени удерживания вещества к исправленному времени удерживания стандартного вещества называется относительным исправленным временем удерживания ($t_{отн}$):

$$t_{отн} = t_R' / t_{Rст}' \quad (2)$$

Относительные параметры удерживания могут быть как больше, так и меньше 1.

Другой качественной характеристикой вещества в газовой хроматографии является удерживаемый объем (V_R).

Удерживаемый объем - объем газа-носителя, который нужно пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать данное вещество. Удерживаемый объем рассчитывают по формуле:

$$V_R = t_R \cdot u \quad (3)$$

где u – объемная скорость газа-носителя (см³/с).

Аналогично понятиям исправленное время удерживания и относительное исправленное время удерживания существуют понятия исправленный (приведенный) удерживаемый (V_R) объем и относительный исправленный удерживаемый объем.

$$V_R' = t_R' \cdot u \quad (4), \quad V_{Rх}^{отн} = \frac{V_{Rх}'}{V_{Rст}'} \quad (5)$$

Одинаковый параметр удерживания могут иметь несколько веществ. В этом случае параметр удерживания неизвестного вещества определяют на колонках, содержащих НЖФ различной полярности.

Кроме того, для летучих растворителей исследуют зависимость индексов удерживания (I) от числа углеродных атомов в молекуле. В случае отсутствия вещества-метчика его параметры удерживания можно рассчитать, используя значение индексов удерживания:

$$I = 100 \cdot z + 100 \cdot \frac{\lg t_{Ri}' - \lg t_{Rz}'}{\lg t_{R(z+1)}' - \lg t_{Rz}'} \quad (6)$$

где t'_{Rz} – исправленное время удерживания n-алкана с «z» атомами углерода, мин, $t'_{R(z+1)}$ – исправленное время удерживания «n» алкана с «n+1» атомами углерода, мин, t'_{Ri} – исправленное время удерживания неизвестного вещества, мин.

При расчете индексов удерживания (I) определяют значения исправленного времени удерживания искомого вещества и двух алканов с числом углеродных атомов «z» и «z+1». Искомое вещество должно выходить между пиками этих парафинов. Подставив в формулу (6) найденные величины, вычисляют «I» и по таблице идентифицируют неизвестное вещество.

Количественное определение летучих токсикантов методом ГЖХ основано на пропорциональной зависимости площади или высоты хроматографического пика от количества определяемого вещества. Основными методами количественного определения летучих токсикантов методом ГЖХ являются метод абсолютной калибровки и метод внутреннего стандарта. Растворы для построения градуировочного графика в методе внутреннего стандарта содержат разные концентрации определяемого вещества и постоянную концентрацию стандартного вещества. По полученным значениям $S_x/S_{ст}$ от C_x строят градуировочный график. Внутренний стандарт должен соответствовать определенным требованиям (инертность, хорошая растворимость, хорошее разделение пиков стандартного и определяемого веществ).

На рис. 3.4 представлена схема газового хроматографа. Газ-носитель из баллона (1) подается через редуктор (2) в хроматографическую установку. С помощью дозатора (3) в поток газа-носителя вводят анализируемую смесь в газообразном состоянии. Жидкие пробы вводят в испаритель (4). Затем анализируемая проба поступает в хроматографическую колонку (5), детектор (6). Сигнал детектора записывается регистрирующим устройством (7). Необходимая температура для испарителя, колонки и детектора поддерживается с помощью термостатов.

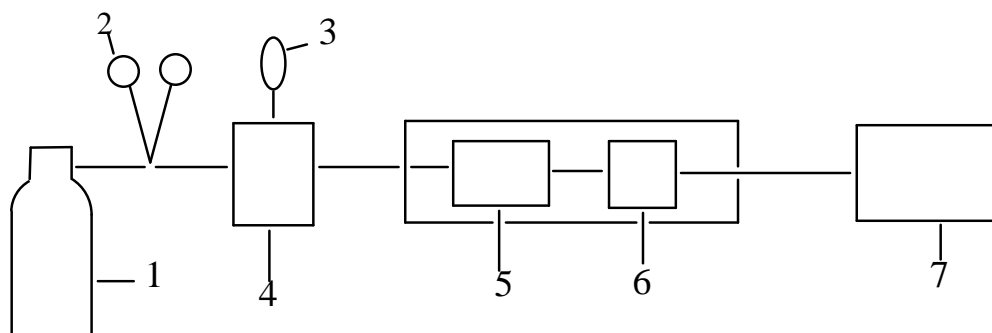


Рис. 3.4. Схема газового хроматографа.

Система подачи газа-носителя

Газ-носитель подается из баллона. Постоянное входное давление газа-носителя устанавливается с помощью редуктора. В качестве газа-носителя применяют азот, инертные газы (гелий, неон, аргон), воздух, водород и т.д. Газ-носитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- *инертность по отношению к определяемым веществам и неподвижной фазе;*
- *для того, чтобы перепад давлений в колонке был небольшой, вязкость газа-носителя должна быть как можно меньше;*
- *коэффициент диффузии определяемых веществ в газе-носителе должен иметь оптимальное значение;*
- *должен обеспечивать высокую чувствительность детектора;*
- *должен быть доступным, так как в ходе хроматографического процесса расходуется значительное количество газа;*
- *взрывобезопасность;*
- *достаточная чистота.*

Дозатор

Для дозирования жидких проб используют специальные инжекторные шприцы. Пробу вводят в испаритель через самоуплотняющуюся прокладку из силиконовой резины. Испаренная проба попадает в поток газа-носителя. Температура испарителя ~ на 50°C больше, чем температура колонки. Испарение пробы должно происходить практически мгновенно, иначе пики на хроматограмме окажутся размытыми.

Колонка

Хроматографические колонки бывают:

- **насадочные (набивные);**
- **капиллярные.**

Насадочная колонка представляет собой изогнутую в виде спирали трубку, изготовленную из стекла, металла или полимера, диаметром 2-6 мм и длиной до 20м. В колонку помещают неподвижную фазу (твердый носитель). В качестве твердых носителей применяются как природные сорбенты (диатомиты), так и модифицированные природные сорбенты. После модификации изменяется абсолютная природная активность природных сорбентов (хромосорбы -А,-G,-W, целит-545, хроматон-Н и др.). Синтетические полимерные сорбенты (полихром-1, хромосорб-Т, тефлон-6, флуоропак-80) применяются при анализе полярных соединений с малой молекулярной массой (амины, кислоты, спирты и др.).

Капиллярные колонки имеют внутренний диаметр 0,1-1,0 мм. Сорбент в таких колонках расположен только на внутренних стенках, а центральная часть по сечению остается незаполненной. Сорбентом в капиллярных колонках может служить тонкая пленка неподвижной жидкой фазы, слой сорбента (графитированная сажа, силикагель) или слой твердого носителя (например, диатомита), на поверхность которого нанесена пленка неподвижной жидкой фазы. Вариант газовой хроматографии, в котором для разделения используются капиллярные колонки, называется *капиллярной газовой хроматографией*.

Неподвижная жидкая фаза (НЖФ):

Классифицируют НЖФ по полярности. Различают неполярные, малополярные и полярные НЖФ. Эталонем неполярности является сквалан (относительная полярность условно принята за 0). К полярным НЖФ относятся полиэтиленгликоли-ПЭГ (карбоваксы) с различной молекулярной массой, а также эфиры дикарбоновых кислот (янтарной, адипиновой) с ПЭГ. С ростом молекулярной массы полярность ПЭГ уменьшается. Например, ПЭГ-400 – полярная фаза, а ПЭГ-20000 (Carbowax-20M) – малополярная фаза. Как правило, полярные соединения разделяют на полярных НЖФ, а неполярные – на неполярных. При этом достигается симметричность пиков и наиболее полное разделение. С увеличением полярности НЖФ растет время удерживания полярных соединений.

В качестве НЖФ применяют различные углеводороды (сквалан, апиезон), кремнийорганические полимеры (силиконы), сложные эфиры (DEGS - полиэфир диэтиленгликоля и янтарной кислоты), простые эфиры (карбовакс) и др. К НЖФ предъявляются следующие требования:

- *должна быть хорошим растворителем для компонентов смеси и иметь хорошую разделительную способность;*
- *не должна улетучиваться при рабочей температуре колонки;*
- *должна быть химически инертной;*
- *не должна обладать большой вязкостью;*
- *должна прочно связываться с твердым носителем и при нанесении на него образовывать равномерную пленку.*

Носители неподвижной жидкой фазы

В качестве носителей НЖФ используют силикагель, диатомит и другие вещества. Требования к носителям НЖФ:

- *механическая прочность;*
- *малый и одинаковый размер частиц;*
- *умеренная удельная поверхность;*
- *устойчивость при высокой температуре;*
- *инертность;*
- *способность легко смачиваться жидкой фазой.*

Детектор

Детектор – устройство, реагирующее на изменение физико-химических свойств системы «газ-носитель – компонент», что позволяет непрерывно определять вещества разделяемой смеси в потоке подвижной фазы на выходе из хроматографической колонки.

Основными характеристиками детектора являются чувствительность, линейный динамический диапазон, воспроизводимость, селективность, стабильность, универсальность. Основные характеристики детекторов, применяемых в газовой хроматографии, представлены в табл.3.2.

Таблица 3.2 Основные характеристики детекторов

Детектор	Предел обнаружения, г	Диапазон линейности	Область применения
Катарометр	10^{-7}	10^4	Универсальный детектор
Пламенно-ионизационный	10^{-12}	10^7	Органические соединения, содержащие связи С-Н
Электронного захвата	$5 \cdot 10^{-14}$	10^2	Вещества с сильным сродством к электрону: полигалогенсодержащие, полиароматические, металлоорганические, серусодержащие, нитрилы и др.
Термоионный	$10^{-13} - 10^{-14}$	10^5	Селективное определение азот-, фосфор- и галогенсодержащих соединений
ИК-спектрофотометр с Фурье преобразователем	200 пг – 40 нг	10^4	Исследование смесей неизвестного состава
Масс-спектрометр	10 пг	$10^5 - 10^6$	Исследование смесей неизвестного состава

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Качественное обнаружение летучих веществ методом ГЖХ

Условия анализа: газовый хроматограф Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором, скорость потока водорода 27 мл/мин, воздуха – 200 мл/мин. Газ-носитель = гелий, скорость потока – 23–25 мл/мин. Температура испарителя – 120 °С, колонки – 85 °С.

Скорость диаграммной ленты – 600 мм/час. В анализе используют 2 колонки различной полярности.

Колонка 1. – 1м х 3мм нержавеющей сталь. 10% Тритон X-100 на Целите С-22. Целит модифицирован металлическим серебром. Давление на входе колонки $P_n = 150$ кПа, давление на выходе колонки $P_k = 100$ кПа. Расход газа-носителя (объемная скорость газа-носителя) – $0,386 \text{ см}^3/\text{с}$.

Колонка 2. – 1м х 3мм нержавеющей сталь. 10% карбовакс 1500 на Целите С-22. Целит модифицирован металлическим серебром. Давление на входе колонки $P_n = 130$ кПа, давление на выходе колонки $P_k = 100$ кПа. Расход газа-носителя (объемная скорость газа-носителя) – $0,388 \text{ см}^3/\text{с}$.

Методика исследования (для крови). В 2 флакона из стеклотрота, содержащие по 1 мл 10% раствора фосфорновольфрамовой кислоты помещают по 2 мл исследуемой крови и по 1 мл 0,005% раствора тетрагидрофурана (внутренний стандарт). После перемешивания во флаконы вносят по 2,5 г безводного сульфата натрия. Флаконы закрывают стандартными резиновыми пробками, фиксируя их на горловине флакона. Один из флаконов помещают на кипящую водяную баню и нагревают в течение 5 мин при периодическом встряхивании. Затем из флакона (не вынимая его из бани) через пробку шприцем отбирают 0,5 мл парогазовой фазы и вводят в колонку 1. Аналогично поступают со вторым флаконом, вводя парогазовую фазу в колонку 2.

Обработка хроматограммы, полученной на диаграммной ленте, проводится в таком порядке:

** с помощью линейки измеряют расстояние (l , мм) от момента ввода пробы до максимума пика каждого вещества;

** по формуле $t = l/v$, где v – скорость движения диаграммной ленты (600 мм/час или $1/6$ мм/сек) рассчитывают время удерживания каждого вещества.

** по формуле (1) рассчитывают исправленное время удерживания каждого вещества;

** по формулам (4) и (5) рассчитывают исправленные удерживаемые объемы определяемого вещества и стандарта (тетрагидрофурана), а затем рассчитывают относительный исправленный объем удерживания определяемого вещества. Сравнивают полученный результат с табличными данными.

При компьютерной обработке хроматограмм исследователь получает нужные параметры в печатном виде: название веществ, времена удерживания, площади пиков и содержание компонентов анализируемой пробы.

ЗАНЯТИЕ 15. Составление заключения эксперта по результатам определения «летучих» токсикантов.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: правильное составление заключения эксперта по результатам химико-токсикологического исследования биоматериала на наличие «летучих» токсикантов.

ХОД ЗАНЯТИЯ

Контроль исходного уровня знаний

1. Основные правила составления заключения эксперта.
2. Оптимальные условия изолирования летучих токсикантов методом перегонки с водяным паром.
3. Схема химического исследования дистиллята.
4. Условия газохроматографического определения летучих токсикантов.

Составления заключения эксперта №2

Заключение эксперта составляется на основании результатов химического и газохроматографического исследования. Образец заключения эксперта имеется в «Приложении».

ЗАНЯТИЕ 16. Коллоквиум по теме: «Летучие» токсиканты.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: определение уровня знаний студентов по условиям изолирования, реакциям качественного обнаружения, метаболизму и токсикологическому значению веществ, изолируемых перегонкой с водяным паром.

ХОД ЗАНЯТИЯ

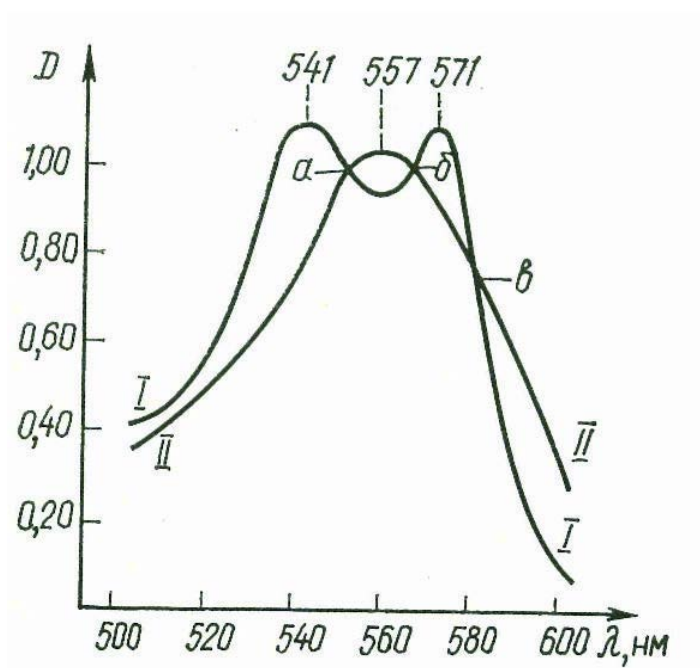
Студенты получают билеты, содержащие вопросы по изучаемой теме, и после подготовки в беседе с преподавателем определяется уровень знаний студентов.

ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ

1. Классификация «летучих» токсикантов.
2. Общие и частные методы изолирования летучих токсикантов.
3. Условия изолирования летучих токсикантов перегонкой с водяным паром.
4. Особенности изолирования синильной и уксусной кислот, этиленгликоля, метилового спирта, ТЭС.
5. Схема исследования дистиллятов на наличие «летучих» токсикантов.
6. Внутригрупповая идентификация алкилгалогенидов.
7. Качественное обнаружение и количественное определение синильной и уксусной кислот, метанола, этанола, бутилового и изоамилового спиртов, ацетона, фенола и крезолов, формальдегида, хлороформа, хлоралгидрата, четыреххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана. Метаболизм и токсикологическое значение этих веществ.
8. Общая характеристика метода газовой хроматографии.
9. Основные хроматографические параметры.
10. Устройство и принцип работы газового хроматографа.
11. Хроматографические колонки.
12. Классификация детекторов.
13. Подвижные и неподвижные фазы в газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии. Классификация НЖФ.
14. Методы пробоподготовки при определении летучих токсикантов в биологических объектах
15. Особенности газохроматографического определения «летучих» токсикантов.
16. Качественный газохроматографический анализ.
17. Количественное определение летучих веществ газохроматографическим методом.

РАЗДЕЛ 4

ВЕЩЕСТВА, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ НЕПОСРЕДСТВЕННО В БИОМАТЕРИАЛЕ



ЗАНЯТИЕ 17. Методы обнаружения и количественного определения карбоксигемоглобина в крови.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: научиться проводить лабораторную диагностику отравлений монооксидом углерода.

ХОД ЗАНЯТИЯ

****Контроль исходного уровня знаний**

1. Клиническая картина отравлений монооксидом углерода и оказание первой помощи.
2. Пути поступления и распределения монооксида углерода в крови.
3. Химические и инструментальные методы обнаружения карбоксигемоглобина в крови.
4. Методы количественного определения карбоксигемоглобина.
5. Судебно-медицинская оценка результатов количественного определения карбоксигемоглобина и карбоксимиоглобина.

**** Лабораторная работа**

Провести качественное обнаружение и количественное определение карбоксигемоглобина в образце полученной крови.

Химические методы обнаружения карбоксигемоглобина

Реакция с раствором NaOH (проба Гоппе-Зейлера)

К 5 каплям крови прибавляют равный или двойной объем 30% раствора гидроксида натрия. Кровь, содержащая карбоксигемоглобин, остается ярко-красной, а кровь, не содержащая карбоксигемоглобина, буреет. Гнилостно-измененная кровь под влиянием щелочи может приобретать ярко-красную окраску и в отсутствие карбоксигемоглобина за счет образования гемохромогена.

Реакция с $K_3[Fe(CN)_6]$ (проба Бюркера)

К 1 капле крови прибавляют 5 мл воды и взбалтывают. Прибавляют 5 капель 1% раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Кровь, содержащая карбоксигемоглобин, остается алой, а кровь, не содержащая карбоксигемоглобина, становится желтоватой.

Реакция с $CuSO_4$ (проба Залесского)

К 2 каплям крови прибавляют 5 мл воды и взбалтывают. К полученному раствору прибавляют 5 капель 10% раствора сульфата меди. Смесь снова взбалтывают. Кровь, содержащая

карбоксигемоглобин, становится пурпурно-красной, а кровь, не содержащая карбоксигемоглобина, приобретает зеленоватую окраску.

Заключение о наличии карбоксигемоглобина в крови можно делать лишь по результатам всех или большинства реакций. С помощью перечисленных реакций нельзя обнаружить малые количества карбоксигемоглобина в крови.

Количественное определение карбоксигемоглобина спектрофотометрическим методом

0,5 мл анализируемой крови помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят 0,1% раствором аммиака до метки. При необходимости фильтруют через бумажный фильтр (**раствор 1**).

Необходимое количество **раствора 1** помещают в 1 см кювету спектрофотометра и прибавляют к нему несколько кристалликов дитионита натрия (раствор 2). Измеряют оптическую плотность раствора 2 при длинах волн 538 нм (A_1) и 550 нм (A_2).

10 мл *раствора 1* насыщают монооксидом углерода в течение 15 мин в аппарате для насыщения крови монооксидом углерода (рис. 4.1). Затем прибавляют несколько кристалликов дитионита натрия и вновь насыщают в течении 5 мин. Необходимое количество полученного раствора крови насыщенной СО помещают в 1 см кювету спектрофотометра и измеряют оптическую плотность при длине волны 538 нм (A_3). Расчет содержания карбоксигемоглобина в исследуемой крови проводят по формуле:

$$X\% = 100 - \frac{(A_3 - A_1) \cdot 100}{A_2 \cdot 0,37}$$

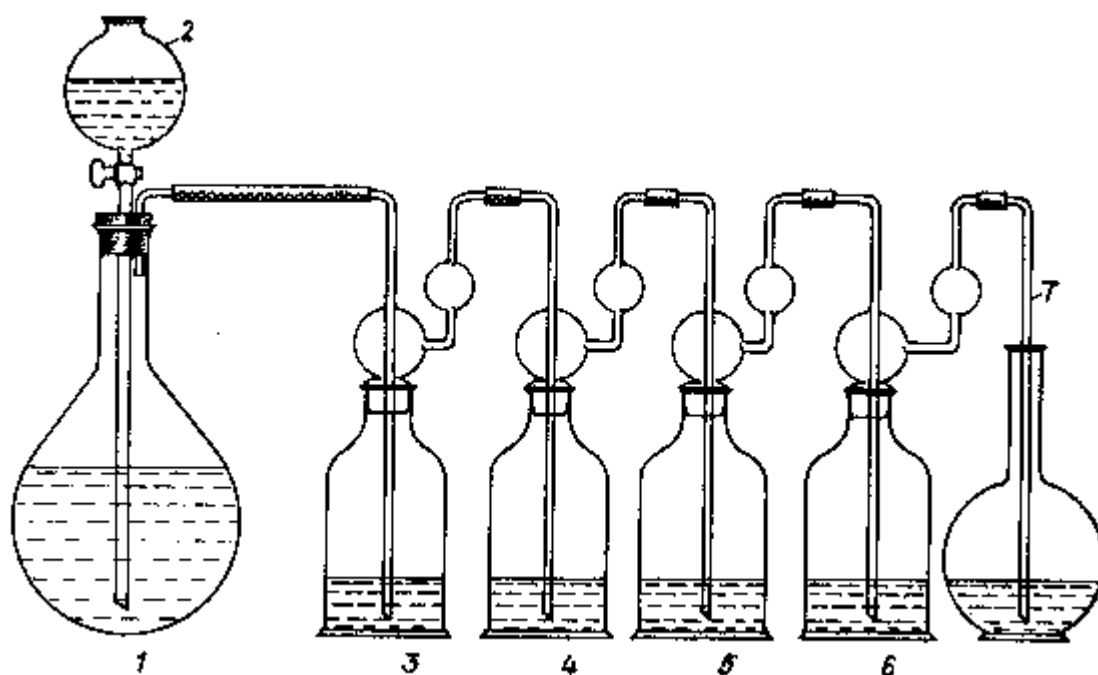


Рис.4.1. Аппарат для насыщения крови монооксидом углерода:
 1 – колба, содержащая концентрированную серную кислоту; 2 – делительная воронка, содержащая муравьиную кислоту; 3 – 6 – склянки Дрекслея: склянка 3 содержит раствор гидроксида натрия; склянка 5 – анализируемый раствор; склянки 4, 6 – дистиллированную воду, 7 – отводная трубка. Склянки Дрекслея можно заменить колбами или пробирками, отверстия которых закрыты пробками с двумя стеклянными трубками.

РАЗДЕЛ 5

ВЕЩЕСТВА, ИЗОЛИРУЕМЫЕ ЭКСТРАКЦИЕЙ ВОДОЙ, И ТРЕБУЮЩИЕ ОСОБЫХ СПОСОБОВ ИЗОЛИРОВАНИЯ



ЗАНЯТИЕ 18. Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых экстракцией водой. Вещества, требующие особых (частных) способов изолирования.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: определение уровня знаний студентов по вопросам изолирования и анализа кислот, щелочей, солей.

ВОПРОСЫ К ЗАНЯТИЮ

1. Изолирование минеральных кислот, щелочей и солей из биоматериала.
2. Химико-токсикологический анализ кислот (серной, азотной, хлороводородной).
3. Особенности химико-токсикологического анализа щелочей и аммиака.
4. Химико-токсикологический анализ нитритов.
5. Вещества, требующие частных методов изолирования (фториды и кремнефториды).

Таблица 5.1 – Токсикокинетические характеристики фторидов

Суточное поступление с продуктами питания	до 2 мг
Суточное выведение:	
моча.....	1 мг
кал.....	0,2 мг
Период полувыведения.....	2 – 9 ч
Объем распределения.....	0,5 – 0,7 л/кг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.....	2 – 3 г
Кости.....	110 – 300 мг/кг
Кровь.....	0,01 – 0,03 мг/л

Моча.....	0,5
мг/л	
Волосы.....	50 –
70 мг/кг	
Печень, почки, мозг, легкие.....	0,5
мг/кг органа	
Зубы (эмаль).....	140
– 160 мг/кг	
Зубы (дентин).....	290
– 340 мг/кг	

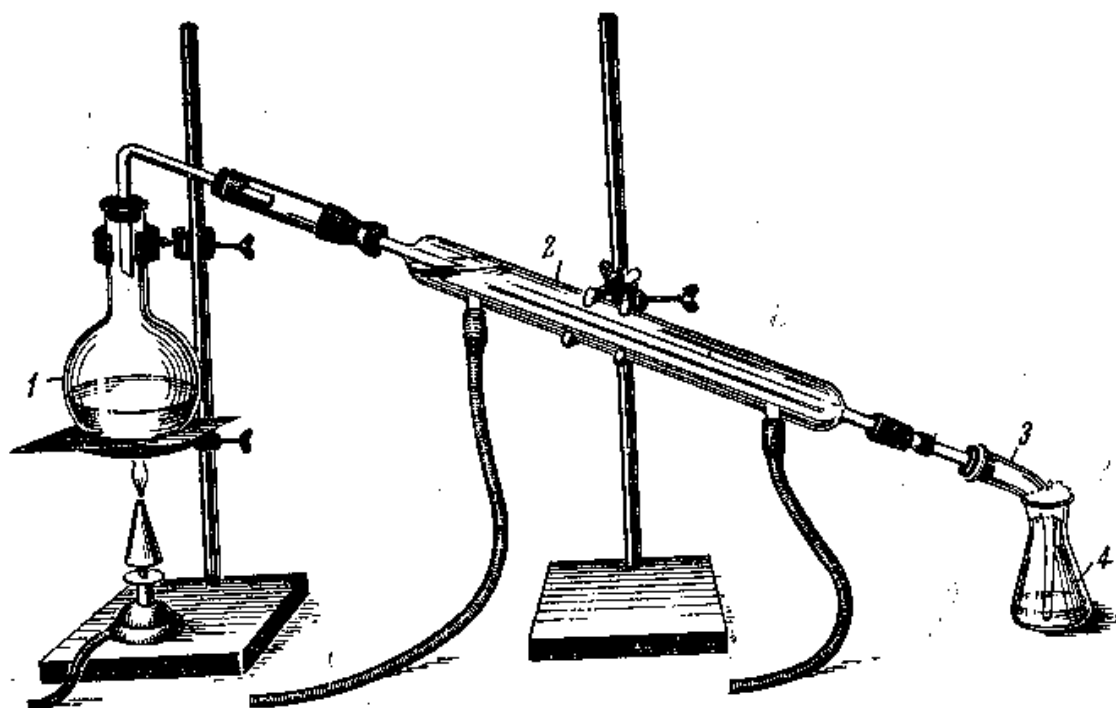


Рис. 5.1. Прибор для перегонки кислот:

1 – колба для перегонки; 2 – холодильник; 3 – аллонж; 4 – приемник дистиллята.

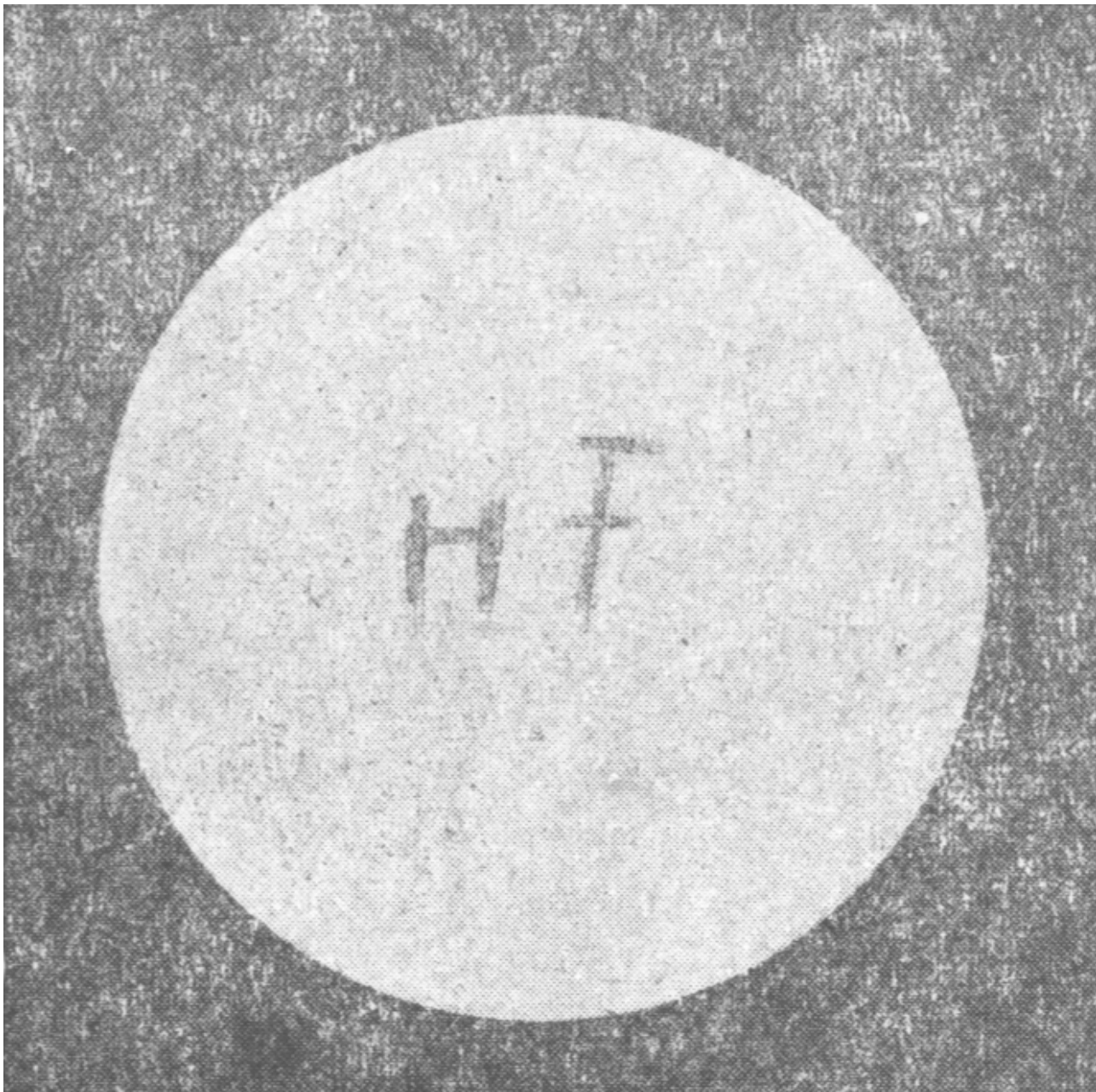


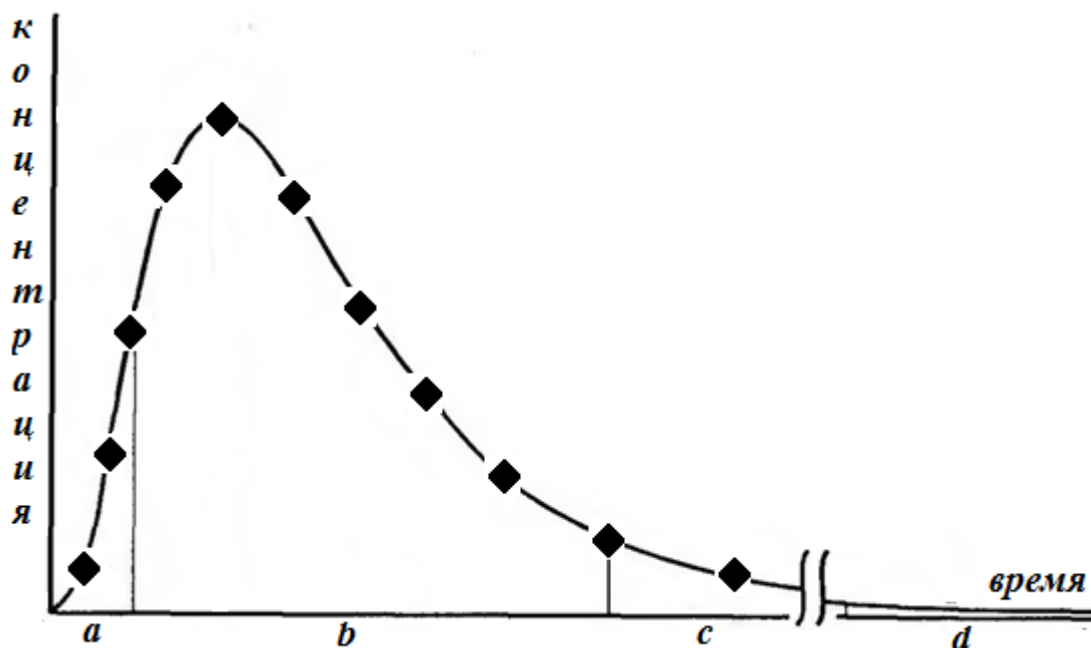
Рис. 5.2. Реакция травления стекла фтороводородом.

ЗАНЯТИЕ 19. Основные методы детоксикации организма при острых отравлениях.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: определение уровня знаний студентов по основным методам детоксикации организма при острых отравлениях.

ВОПРОСЫ К ЗАНЯТИЮ

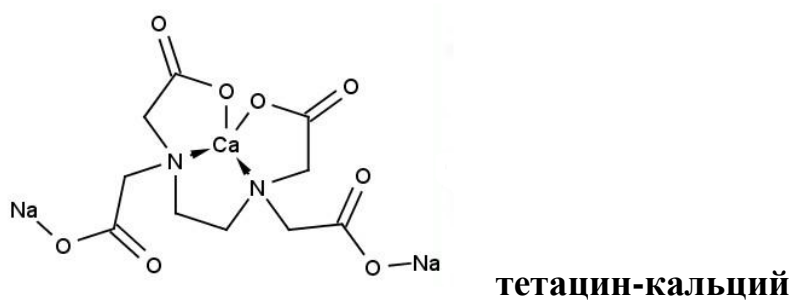
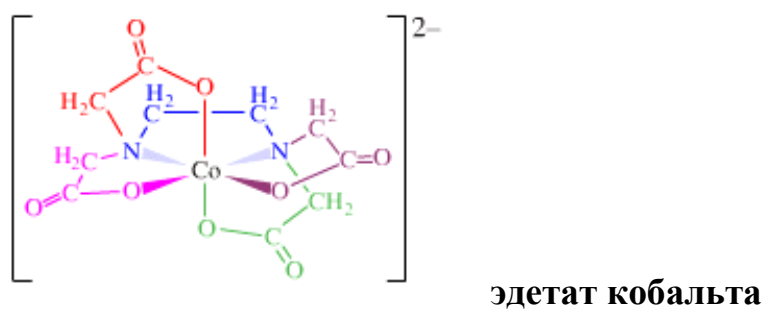
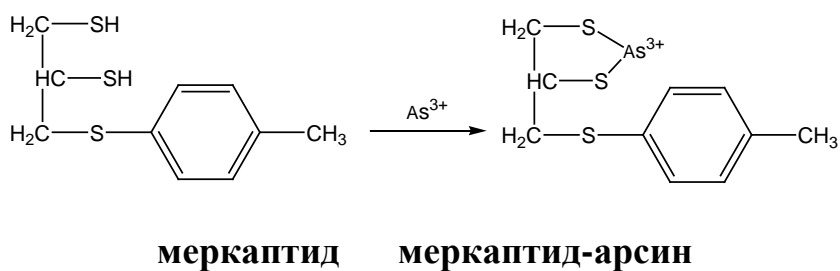
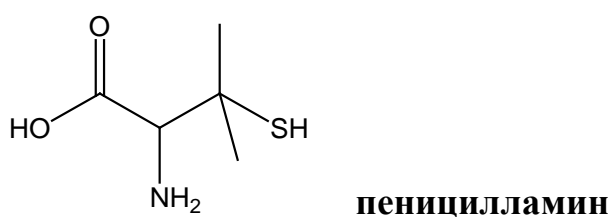
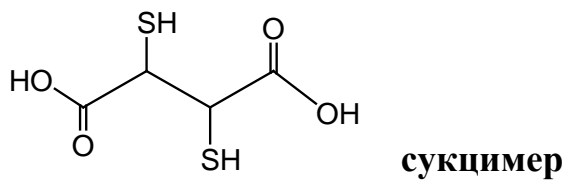
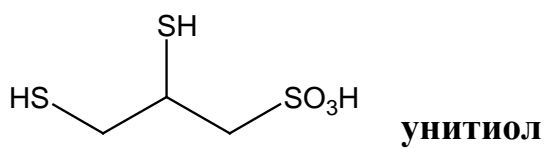
1. Классификация основных методов детоксикации организма при острых отравлениях.
2. Методы усиления естественных процессов детоксикации организма.
3. Методы искусственной детоксикации организма: аферетические, диализ и фильтрация крови, сорбция, физиогемотерапия.
4. Методы антидотной детоксикации: химические противоядия, биохимические антидоты, фармакологические антагонисты, антитоксическая иммунотерапия.



Резорбция и элиминация токсиканта:

- a* – скрытый период;
- b* – токсикогенный период;
- c* – соматогенный период;
- d* – восстановительный период.

Химические противоядия парентерального действия



Гемодиализ



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Жебентяев А.И. Токсикологическая химия. Витебск, ВГМУ, ч.1, 2014. – 402 с.
2. Жебентяев А.И. Тестовые задания по токсикологической химии с обоснованными ответами. Витебск, ВГМУ, 2005. – 79 с.
3. Жебентяев А.И. Хроматографические методы анализа. Витебск, ВГМУ, 2011. – 207 с.

Дополнительная

1. Вергейчик Т.Х. Токсикологическая химия. М.:МЕДпресс,2009. – 400 с.
2. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. М.: Химия, 2000. – 432 с.
3. Ершов Ю.А., Плетенева Т.В. Механизмы токсического действия металлов. –М.: Медицина, 1989. – 271 с.
4. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия, Киев, Выща школа, 1989. – 447 с.
5. Лужников Е.А., Костомарова Л.Г. Острые отравления. – М.: Медицина, 2000. – 434 с.
6. Токсикологическая химия. Под ред. проф. Калетиной Н.И., М.: ГЭОТАР–Медиа. 2008. – 1016 с.
7. Токсикологическая химия. Под ред. проф. Плетеновой Т.В., М.: ГЭОТАР–Медиа, 2008. – 512 с.
8. Харкевич Д.А. Фармакология. М.: ГЭОТАР–МЕД, 2003. – 728 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРАВИЛА
по технике безопасной работы в
химической лаборатории

Правила безопасности при анализе лекарственных средств
и реактивов

1. При анализе лекарственных средств нужно учитывать токсичность лекарственных средств и реактивов из группы тяжёлых металлов (препараты ртути, серебра, свинца, цинка, меди и др.), растворимых солей бария, соединения мышьяка, нитритов, оксидов азота, фосфора (и его соединений) и других элементов; спиртов, эфиров, органических растворителей (бензол, толуол, хлороформ и др.); кислот и щелочей, фенолов и производных фармацевтических препаратов из группы уреидов, уретанов, ароматических и гетероциклических соединений, всех медицинских препаратов списка «А» и «Б».
2. Вдыхание паров и попадание токсичных препаратов и реактивов на кожу, слизистые и в пищеварительный тракт, т.к. это может вызвать острое и хроническое отравление, аллергические реакции и заболевание.
3. Отравление жидкими и твёрдыми токсичными препаратами и реактивами может происходить в процессе измельчения, пересыпания, взвешивания и других операциях, а при неправильном хранении соединений в воздух рабочих помещений могут поступать токсичные продукты.
4. Действие некоторых токсичных соединений может проявляться сразу: например, вдыхание паров хлора, брома, фосгена, либо после длительного контакта с веществами, обладающими кумулятивными свойствами (соли и пары ртути, свинца, пары бензола, гексахлорэтана и др.). Чрезвычайно опасны оксид углерода (II), который не обладает запахом, и сероводород, запах которого ощущается только в первые минуты пребывания в атмосфере этого газа.
5. При работе с токсичными и огнеопасными реактивами (эфирами: диэтиловым, амиловым и др.; спиртами: метиловым, этиловым и другими

углеводородами и ароматическими соединениями – бензином, петролейным эфиром, бензолом, толуолом, сероуглеродом, ацетоном и др.) требуется особо строгое соблюдение правил и условий, обеспечивающих безопасность труда.

6. Запрещается проведение работ, представляющих опасность для глаз, без предохранительных защитных очков (перегонка, работа с вакуумными приборами, определение температуры плавления, кипения и др.).

7. Работы с применением токсичных, пахучих, агрессивных и легко воспламеняющихся веществ необходимо проводить в вытяжном шкафу при выключенных электронагревательных приборах и газовых горелках, принимая все меры предосторожности и индивидуальные защитные средства (фартуки, нарукавники, защитные очки, маски и противогазы).

8. При взвешивании веществ нельзя их насыпать прямо на чашку весов, необходимо пользоваться бюксами.

9. **Запрещается** набирать в пипетки реактивы и жидкости, всасывая их ртом, для этого необходимо пользоваться пипетками типа шприцев, резиновыми грушами, цилиндрами и бюретками.

10. При проведении анализов методом кислотно-основного титрования в неводных средах работы проводятся в вытяжном шкафу с использованием специальных герметических титровальных установок.

11. Перед взятием вещества из банки необходимо проверить правильность этикетки, осмотреть горло сосуда и удалить с него все, что может попасть в пересыпаемое вещество и загрязнить его (пыль, парафин, замазки и др.). Брать реактивы из банки необходимо при помощи фарфоровой ложки или пересыпать их через воронку для порошков.

12. Перед тем, как насыпать реактив в банку, ее нужно хорошо вымыть и высушить, предварительно подобрав к ней пробку и сделав этикетку.

13. Посуду из-под ядовитых реактивов нельзя отдавать на общую мойку: сотрудник должен мыть эту посуду сам с использованием средств индивидуальной защиты.

14. При обращении с реактивами, хранящимися в стеклянной таре большой емкости, требуется большая осторожность. Запрещается в одиночку проводить работы с агрессивными, легко воспламеняющимися

и токсическими веществами, хранящимися в таре большой емкости. Работы проводятся в специальном помещении в присутствии руководителя работ.

15. Посыпанный или пролитый на стол, на пол реактив нельзя собирать обратно в банку, где он хранился его нельзя использовать в работе.

16. Все отработанные реактивы должны сливаться в специальные сливные сосуды, установленные под тягой, емкостью 1-2 литра, отдельно для солей серебра, ртути, мышьяка, эфира, этанола, хлороформа и других токсичных и воспламеняющихся веществ.

17. **Категорически запрещается** смешивать сливы различных реактивов во избежание взрыва или отравления продуктами их взаимодействия.

18. Нельзя оставлять на рабочих столах, полу, полках просыпанные, пролитые реактивы, вещества в склянках без этикеток.

19. При проливании или просыпании токсических или агрессивных веществ, пролитую жидкость засыпают порошкообразным веществом, впитывающим жидкость или нейтрализующим пролитое вещество (при проливании спиртового раствора нитроглицерина поверхность обрабатывают раствором щелочи), после чего материал, как и сухой реактив, осторожно собирают и сжигают или обеззараживают соответствующим способом.

20. Категорически запрещается смешивать и растирать бертолетову соль, перманганат калия, перекиси и другие окислители с органическими веществами и другими восстановителями.

21. Запрещается выносить из-под тяги реактивы (концентрированные кислоты, бромную воду и др.).

22. При работе с агрессивными веществами (кислоты, щелочи), пылящими реактивами и материалами (твердые щелочи, силикагель и др.), необходимо применять фартуки и передники из полихлорвинила или полиэтилена и косынки из этого материала, респираторы, защитные очки и резиновые перчатки.

23. При попадании токсических веществ на кожу или одежду необходимо немедленно удалить их механическим путем, с помощью проточной воды, возможные остатки перевести в не токсичное состояние с помощью соответствующих индикаторов.

24. Работа с ртутью и ее соединениями должна проводиться в специально оборудованных помещениях в вытяжном шкафу. В случае разлива ртути следует провести механическую очистку, затем собрать ртуть амальгамированной латунной щеткой, специальными пипетками, очищенной пластинкой цинковой жести.
25. Работы по дегазации ртути должны проводиться с использованием противогаса. В качестве индикаторов используют хлорное железо и раствор перманганата калия в соляной кислоте.
26. Запрещается совместное хранение реактивов, способных при взаимодействии возгораться и выделять большое количество тепла.
27. Металлический натрий, калий, литий, перекиси, белый фосфор нельзя хранить с огнеопасными веществами, бромом, иодом.
28. Бертолетову соль, перманганат калия, перекиси, концентрированную хлорную кислоту и другие окислители нельзя хранить с восстановителями (органическими веществами, легко окисляющимися соединениями).
29. Концентрированные растворы щелочей и кислот должны находиться под тягой в количествах, не превышающих суточной потребности. Запрещается хранение в лабораториях больших количеств концентрированных растворов кислот, щелочей, молекулярного брома – эти реактивы должны храниться на специально оборудованном химическом складе.
30. Все сосуды и штанглазы для хранения медицинских препаратов должны быть снабжены этикетками с полным наименованием препарата, списка, к которому относится данное вещество, высших разовых и суточных доз по ГФХ, даты изготовления, срока годности, даты анализа.
31. При отравлении реактивами нужно пользоваться всеми возможными способами обезвреживания или удаления токсического вещества (нейтрализация, промывание, применение антидотов) и применением средств, улучшающих состояние пострадавшего, а для оказания квалифицированной медицинской помощи вызвать скорую помощь.

Первая медицинская помощь при отравлении газами

Оксид углерода (II)

Отравление возникает при неправильном пользовании газовыми горелками (при неполном сгорании газа), при неполном сгорании дров, угля в печах (при печном отоплении).

Токсическое действие. Оксид углерода (II), соединяясь с гемоглобином крови, образует карбоксигемоглобин, в результате уменьшается поступление в ткани кислорода.

Симптомы отравления: стучащая боль в висках, головокружение, рвота, синюшность лица.

Первая помощь: удаление пострадавшего на свежий воздух, дача кислорода, покой.

Оксид серы (IV)

При взаимодействии с влагой слизистых оболочек образует кислоту, которая действует раздражающе.

Симптомы отравления: резь в носу, першение в горле, чихание, кашель, иногда спазмы голосовой щели.

Первая помощь: удаление из отравленной атмосферы на чистый воздух, промывание глаз и полости рта раствором гидрокарбоната натрия, закапывания в глаза альбуцида, дача таблетки против кашля.

Оксид азота (IV)

При взаимодействии с влагой слизистых оболочек образуется азотистая и азотная кислоты, а при проникновении в кровь – нитриты и нитраты, которые разрушают эритроциты, в результате наступает кислородное голодание.

Симптомы отравления: небольшой проходящий кашель, через 2-12 часов сильная слабость, чувство страха, синюшность слизистых, нарастающий кашель.

Первая помощь: чистый воздух, кислород, покой.

Аммиак 25% водный

Симптомы поражения: сильное раздражение слизистых улетучивающимся раствором аммиака, сильный кашель, удушье, головокружение; попадание капель в глаза даже 10% раствора может привести к слепоте.

Первая помощь: обильное промывание глаз водой, смывание с кожи в течение 5-7 минут с последующей нейтрализацией.

Особенности поражения различными кислотами и оказание первой помощи

Азотная кислота

Ее пары раздражают верхние дыхательные пути, при попадании на кожу – ожог желтого цвета.

Первая помощь: смывание водой, повязка с раствором риванола (1:1).

Муравьиная кислота

Даже разбавленная муравьиная кислота вызывает сильное жжение и образование пузырей.

Первая помощь: смывание водой в течение 10–12 минут. Дополнительную обработку можно не проводить.

Серная кислота

Первая помощь: после смывания водой в течение 10 минут нейтрализация кашицей гидрокарбоната натрия, а также смывание со слизистых его 2% раствором.

Первая медицинская помощь при поражении солями

Нитрат бария, хлорид бария

При попадании внутрь вызывает сильное отравление в дозе 0,2–0,5 г. Доза 0,8–0,9 г – смертельна. Местного действия практически не оказывает.

Первая помощь: промывание желудка 1% раствором сульфата натрия или магния. Вызов скорой помощи.

Первая медицинская помощь при поражении органическими веществами

Бензол, толуол

Токсическое действие: сильно сушат кожу, при длительном действии вызывает дерматиты. Пары **бензола** при вдыхании действуют наркотически и могут вызвать паралич дыхательного центра. **Толуол** сильно раздражает дыхательные пути, поражает почки.

Симптомы отравления: бензолом – головокружение, головная боль, состояние типа алкогольного опьянения; толуолом – кашель, покраснение кожи и слизистых.

Первая помощь: смывание с кожи теплой водой с мылом, полоскание полости рта и промывание глаз водой.

Четыреххлористый углерод

Пары при вдыхании вызывают отравление, проникают в организм и через кожу, которую раздражают.

Симптомы отравления: головокружение, тошнота, потеря сознания.

Первая помощь: дача кислорода, при попадании внутрь – дача активированного угля, немедленный вызов скорой помощи.

Фенол

При попадании на кожу кристаллов и концентрированных растворов вызывает ожоги (пораженное место вначале бледнеет, затем краснеет, появляются пузыри). Вызывает местную анестезию. При попадании внутрь – общее тяжелое отравление.

Первая помощь: смывание с кожи растительным маслом или водой с добавлением 10-40% этанола. При попадании внутрь – выпить полстакана растительного масла, затем промыть желудок водой с активированным углем или водой с 20% раствором тиосульфата натрия.

Формалин

При действии паров – резкое раздражение слизистых оболочек, кашель, чихание, боль в груди, слезотечение. При попадании внутрь – общее отравление, которое развивается также при всасывании через кожу.

Первая помощь: дать понюхать 10% раствор аммиака в воде; глаза промыть водой, кожу промыть 5% раствором аммиака и воды. Желудок промыть 3% раствором карбоната аммония (чайная ложка на стакан воды). Обязательно направить к врачу.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица 1. Токсикокинетические характеристики мышьяка

Суточное поступление с продуктами питания	1 мг
Суточное поступление с воздухом	0,001 мг
Резорбция из ЖКТ, легких, кожи	80% – ЖКТ, 10% – легкие, 1% – кожа
Суточное выведение:	
Моча	0,05 мг
Кал	0,08 мг
Пот	–
Прочие (волосы) и т.д.	0,0005 мг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	18 мг
Кости	0,08 – 1,6 мг/кг
Мышцы	0,009 – 0,65 мг/кг
Кровь	0,0017 – 0,023 мг/л
Плазма крови	0,0017 – 0,0154 мг/л
Моча	0,01 – 0,03 мг/л
Волосы	0,005 – 0,5 мг/кг
Зубы (эмаль)	0,022 – 0,1 мг/кг
Зубы (дентин)	<0,02 – 0,07 мг/кг
Ногти	0,2 – 3,3 мг/кг
Печень	0,001 – 0,053 мг/кг
Грудное молоко	0,00025 – 0,024 мг/л
Токсическая доза для человека	5 – 50 мг
Летальная доза As ₂ O ₃	50 – 340 мг

Таблица 2. Токсикокинетические характеристики висмута

Суточное поступление с продуктами питания	0,02 мг
Суточное поступление с воздухом	0,0001 мг
Резорбция из ЖКТ в кровь	5 %
Суточное выведение:	
Моча	0,002 мг
Кал	0,02 мг
Пот	неизвестно
Прочие (волосы) и т.д.	неизвестно
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	неизвестно
Кости	0,2 мг/кг
Мышцы	0,032 мг/кг
Кровь	0,001 - 0,05 мг/л
Моча	0,001 мг/л
Волосы	2 мг/кг
Печень	0,005 мг/кг
Почки	0,3 – 0,5 мг/г
Токсическая доза для человека	неизвестно
Летальная доза	неизвестно

Таблица 3. Токсикокинетические характеристики кадмия

Суточное поступление с продуктами питания	0,15 мг
Суточное поступление с воздухом	0,001 мг
Резорбция из ЖКТ, легких в кровь	5% – ЖКТ, 10 – 50% – легкие
Суточное выведение:	
Моча	0,005 мг
Кал	0,05 мг
Пот	–
Прочие (волосы) и т.д.	–
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	50 мг
Кости	1,8 мг/кг
Мышцы	0,14 – 3,2 мг/кг
Кровь	0,003 – 0,009 мг/л до 0,009 мг/л – некурящие до 0,014 мг/л – курящие
Сыворотка / Плазма крови	0,0001 – 0,0015 мг/л
Моча	0,002 мг/л
Волосы	0,35 – 2,43 мг/кг
Зубы (эмаль)	0,1 – 0,12 мг/кг
Зубы (дентин)	<0,0001 – 0,51 мг/кг
Ногти	0,08 – 3,4 мг/кг
Печень	0,3 – 4,1 мг/кг
Грудное молоко	0,00007 – 0,0046 мг/л
Токсическая доза	3 – 330 мг
Летальная доза	1,5 – 9 г

Таблица 4. Токсикокинетические характеристики марганца

Суточное поступление с продуктами питания	3,7 мг
Суточное поступление с воздухом	0,002 мг
Резорбция из ЖКТ в кровь	1 – 5%
Суточное выведение:	
Моча	0,03 мг
Кал	3,6 мг
Пот	0,04 мг
Прочие (волосы) и т.д.	0,002 мг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	12 мг
Кости	0,2 – 1 мг/кг
Кровь	0,0016 – 0,75 мг/л
Плазма крови / сыворотка	0,0003 – 0,1 мг/л
Печень	0,5 – 5,0 мг/кг
Мышцы	0,5 – 2,1 мг/кг
Грудное молоко	0,01 мг/л
Моча	0,015 мг/л
Мозг	0,25 мг/кг
Почки	0,56 мг/кг
Легкие	0,22 мг/кг
Волосы	0,2 – 4,4 мг/кг
Ногти	0,05 – 2,0 мг/кг
Зубы (эмаль)	0,19 – 10,5 мг/кг
Зубы (дентин)	0,04 – 10,5 мг/кг
Токсическая доза	40 мг

Таблица 5. Токсикокинетические характеристики меди

Суточное поступление с продуктами питания	3,5 мг
Суточное поступление с воздухом	0,02 мг
Резорбция из ЖКТ в кровь	50%
Суточное выведение:	
Моча	0,05 мг
Кал	3,37 мг
Пот	0,04 – 0,4 мг
Прочие (волосы) и т.д.	0,003 мг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	80 – 150 мг
Кости	1 – 26 мг/кг сухого веса
Кровь	0,8 – 1,3 мг/л
Плазма крови / сыворотка	0,85 – 1,55 мг/л (женщины) 0,7 – 1,4 мг/л (мужчины)
Слюна	0,12 мг/л
Печень *(по разным источникам)	2,5 – 35 мг/кг 3,2 – 9,9 мг/кг
Почки	1,07 – 4,19 мг/кг
Мышцы	10 мг/кг
Грудное молоко	0,197 – 0,751 мг/л 0,003 – 0,035 мг/сут
Моча	0,025 мг/л
Волосы *(по разным источникам)	7,5 – 80 мг/кг 6,8 – 39 мг/кг
Ногти	6,2 мг/кг
Зубы (эмаль)	0,005 – 2 мг/кг
Зубы (дентин)	0,005 – 3,2 мг/кг
Токсическая доза	более 250 мг

Таблица 6. Токсикокинетические характеристики ртути

Суточное поступление с продуктами питания	0,004 – 0,02 мг 0,015 мг (в среднем)
Суточное поступление с воздухом	0,004 – 0,02 мг
Резорбция из ЖКТ и легких в кровь	1% из ЖКТ (элементарная) 80% (пары) из легких 8 – 15% неорганические соединения 90 – 10% органические соединения
Суточное выведение:	
Моча	0,004 мг
Кал	0,01 мг
Пот	Следы
Прочие (волосы) и т.д.	0,001 мг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	0,4 – 1,04 мг/кг
Кости	0,45 мг/кг
Мышцы	0,02 – 0,7 мг/кг
Кровь	0,003 – 0,011 мг/л
Плазма крови / сыворотка	0,02 – 0,058 мг/л
Моча	0,002 мг/л
Волосы	0,5 – 1,5 мг/кг
Зубы (дентин)	0,11 – 3,2 мг/кг
Ногти	0,07 – 7,3 мг/кг
Печень	0,14 – 1,3 мг/кг
Грудное молоко	0,0002 – 0,013 мг/л
Токсическая доза	0,4 мг
Летальная доза	150 – 300 мг

Таблица 7. Токсикокинетические характеристики свинца

Суточное поступление с продуктами питания	0,4 – 0,5 мг, с водой до 0,1 мг
Суточное поступление с воздухом	0,01 мг
Резорбция из ЖКТ в кровь	8 – 20%
Суточное выведение:	
Моча	0,05 мг
Кал	0,3 мг
Пот	0,065 мг
Прочие (волосы) и т.д.	0,003 мг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	120 мг
Кости	3,6 – 250 мг/кг
Мышцы	0,23 – 3,3 мг/кг
Кровь	0,008 – 0,269 мг/л
Моча	0,025 мг/л
Волосы	0,05 – 52 мг/кг
Зубы (эмаль)	7,3 – 23 мг/кг
Зубы (дентин)	3,6 – 36 мг/кг
Ногти	14 – 40 мг/кг
Печень	0,05 – 2,5 мг/кг
Грудное молоко	0,0036 – 0,3 мг/л
Токсическая доза	1 мг
Летальная доза	10 мг

Таблица 8. Токсикокинетические характеристики серебра

Суточное поступление с продуктами питания	0,07 мг
Резорбция из ЖКТ в кровь	5%
Суточное выведение:	
Моча	0,008 мг
Кал	0,06 мг
Пот	0,0004 мг
Прочие (волосы) и т.д.	0,00065 мг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	1,1 мг/кг
Кости	0,001 – 0,44 мг/кг
Мышцы	0,009 – 0,28 мг/кг
Кровь	0,003 – 2,7мкг/л
Сыворотка крови	0,002 мг/л
Печень	0,005 – 0,02 мг/кг
Моча	0,004мг/л
Волосы	0,005 – 0,02 мг/кг
Зубы (эмаль)	0,004 – 2,2 мг/кг
Зубы (дентин)	0,005 – 0,56 мг/кг
Ногти	0,03 – 1,4 мг/кг

Таблица 9. Токсикокинетические характеристики таллия

Суточное поступление с продуктами питания	0,0015 мг
Суточное поступление с воздухом	0,00005 мг
Резорбция из ЖКТ в кровь	45%
Суточное выведение:	
Моча	0,0005 мг
Кал	0,001 мг
Пот	—
Прочие (волосы) и т.д.	0,000001 мг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	6 – 9 мкг
Кости	0,002 мг/кг
Мышцы	0,07 мг/кг
Кровь	0,00005 – 0,0005 мг/л
Плазма крови / сыворотка	0,0002 – 0,001 мг/л
Моча	0,00025 мг/л
Волосы	До 0,02 мг/кг
Зубы (эмаль)	0,005 мг/кг
Ногти	0,002 – 1,6 мг/кг
Печень	0,0005 – 0,002 мг/кг
Токсическая доза	неизвестно
Летальная доза	600 мг (8 мг/кг)

Таблица 10. Токсикокинетические характеристики хрома

Суточное поступление с продуктами питания	0,15 мг
Суточное поступление с воздухом	0,0001 мг
Резорбция из ЖКТ и легких в кровь	0,5 – 2% – ЖКТ, 70% – легкие
Суточное выведение:	
Моча	0,07 мг
Кал	0,147 мг
Пот	0,001 мг
Прочие (волосы) и т.д.	0,0006 мг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	6 мг
Кости	0,1 – 33 мг/кг
Кровь	0,0007 – 0,0028 мг/л
Эритроциты	0,020 – 0,045 мг/л
Плазма крови / сыворотка	0,0001 – 0,0002 мг/л
Мышцы	0,024 – 0,84 мг/кг
Моча	0,0005 мг/л
Волосы	0,15 – 1,5 мг/кг
Ногти	0,3 – 1,2 мг/кг
Зубы (эмаль)	0,005 – 2 мг/кг
Зубы (дентин)	0,005 – 3,2 мг/кг
Почки	0,06 мг/кг
Печень	0,001 – 0,002 мг/кг
Токсическая доза	200 мг
Летальная доза	3г

Таблица 11. Токсикокинетические характеристики цинка

Суточное поступление с продуктами питания	13 мг 16 мг – мужчины 12 мг - женщины
Суточное поступление с воздухом	0,01 мг
Резорбция из ЖКТ в кровь	20 – 30%
Суточное выведение:	
Моча	0,5 мг
Кал	11 мг
Пот	0,8 мг (2 – 3 мг в жарком климате)
Прочие (волосы) и т.д.	0,03 мг
Среднее содержание:	
Организм человека массой 70 кг.	1,3 – 2,3г
Кости	75 – 170 мг/кг
Кровь	4 – 8,6 мг/л
Плазма крови/ сыворотка	0,55 – 1,3 мг/л
Печень	15 – 150 мг/кг
Мышцы	240 мг/кг
Моча	0,25 мг/л
Волосы * (по разным источникам)	50 – 400 мг/кг 124 – 320 мг/кг
Ногти	73 – 304 мг/кг
Зубы (эмаль)	173 – 250 мг/кг
Зубы (дентин)	200 – 365 мг/кг
Грудное молоко	0,75 – 4 мг/л
Токсическая доза (при хроническом поступлении)	150 – 600 мг
Летальная доза	6 г

ОБЩИЕ И ЧАСТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗОЛИРОВАНИЯ «ЛЕТУЧИХ» ТОКСИКАНТОВ

Общие методы изолирования летучих токсикантов

1. **Макродистилляция** – дистилляция (перегонка) с водяным паром. Метод применяется для изолирования веществ как с низкой, так и высокой температурой кипения. Метод перегонки с водяным паром позволяет изолировать из биологических объектов вещества, имеющие высокие температуры кипения и разлагающиеся при высокой температуре. В результате образования азеотропной смеси, имеющей температуру кипения ниже температуры кипения исходных компонентов, перегонка происходит при более низких значениях температуры.

Метод макродистилляции применяется в случае, если на исследование поступило большое количество биоматериала (100 г и более).

2. **Микродистилляция** (дистилляция без парообразователя) применяется при исследовании *небольших* объемов биоматериала, содержащего вещества с низкой температурой кипения и не разлагающиеся при нагревании (ацетон, метанол, этанол и др.) Биоматериал подкисляют щавелевой кислотой до $\text{pH}=2$, прибавляют натрия хлорид или другой электролит (высаливающий агент). Перегонка производится с использованием колбы Вюрца, содержащей биоматериал, и холодильника или коническую колбу с биоматериалом соединяют с дефлегматором и холодильником. Резервуар термометра должен находиться на одном уровне или немного ниже отводной трубки колбы Вюрца или дефлегматора. Колбу с биоматериалом помещают на водяную баню. Методом дистилляции при обыкновенном давлении перегоняют вещества, которые не претерпевают каких либо изменений и не разлагаются при нагревании.

Метод фракционной перегонки (в колбах с дефлегматором) используется для изолирования веществ, имеющих близкие температуры кипения с последующим анализом каждой фракции.

3. **Метод микродиффузии** (метод паровоздушной дистилляции) позволяет изолировать и одновременно исследовать биожидкости и дистиллят на наличие «летучих» токсикантов (ацетон, формальдегид, ацетальдегид, метанол, этанол, фенолы, цианиды, оксид углерода (II) и др.). Проводится в специальном приборе, состоящем из двух сосудов (наружный и внутренний). Исследуемый объект помещают в большой (наружный) сосуд, а во внутренний сосуд – поглощающую жидкость. После определенного времени летучие вещества из исследуемого объекта переходят в поглотительный раствор, который исследуют на наличие летучих токсикантов. Во время проведения исследования большой сосуд закрыт герметично шлифованной крышкой.

4. **Метод равновесной парогазовой (паровой) фазы (РПФ)** основан на образовании непосредственно во флаконе равновесной

парогазовой фазы без дальнейшей её конденсации. Герметически закрытый флакон, содержащий летучий токсикант, нагревают и равновесную парогазовую фазу шприцом вводят в испаритель хроматографа. Метод применяется для веществ, имеющих низкую температуру кипения (легколетучие спирты).

Методы микродиффузии и РПФ просты в исполнении, а получаемые дистиллят и паровая фаза отличаются высокой степенью чистоты.

В некоторых источниках методы микродиффузии и РПФ относят к методам микроперегонки, хотя в методе РПФ не происходит образование дистиллята из паровой фазы.

Частные методы изолирования некоторых летучих токсикантов

1. Метод изолирования этиленгликоля – перегонка с использованием селективного переносчика (бензола).
2. Метод прямой экстракции органическим растворителем (ацетон) используется при изолировании этиленгликоля из биожидкостей и тканей. После центрифугирования водно-ацетоновый слой выпаривают в токе горячего воздуха до исчезновения запаха ацетона. Водный остаток исследуют методом газовой хроматографии. Предложен и метод экстракции этиленгликоля бензолом из печени и желудка с содержимом.
3. Метод изолирования уксусной кислоты путем этерификации уксусной кислоты этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты непосредственно в биоматериале. Полученный этилацетат перегоняют на кипящей водяной бане.
4. Предложен вариант определения уксусной кислоты путем получения и последующего газохроматографического определения равновесной парогазовой фазы, содержащей этилацетат.
5. Изолирование спиртов по реакции образования алкилнитритов (равновесная парогазовая фаза).

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ФОТОМЕТРЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ КФК-3

Фотометр фотоэлектрический КФК-3 (фотометр) предназначен для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности прозрачных растворов.

Спектральный диапазон работы фотометра от 315 до 990 нм. В качестве диспергирующего элемента в фотометре применена дифракционная решетка.

Источник излучения – лампа галогенная КГМ 12-10.

Микропроцессорная система обеспечивает выполнение семи задач:

НУЛЬ – измерение и учет сигнала при неосвещаемом фотоприемнике;

Г – градуировка фотометра;

П – измерение оптической плотности;

С – измерение концентрации;

А – измерение скорости изменения оптической плотности;

F- ввод коэффициента факторизации.

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемый раствор.

ПОРЯДОК РАБОТЫ:

1. ВКЛЮЧЕНИЕ: «Сеть» → «Пуск» - на табло появляется «Г» и длина волны.

Измерение оптической плотности проводят через 30 минут.

Крышка кюветного отделения должна быть открыта.

2. В дальнюю кювету поместить растворитель, в ближнюю – анализируемый раствор.

3. В световой пучок установить растворитель (рукоятка влево до упора).

4. Установить требуемую длину волны.

5. Закрывать крышку кюветного отделения и нажать «Г», слева от запятой высвечивается «Г».
6. Затем нажать «Е» - справа от запятой высвечивается «0.000-0.002».
7. Перевести рукоятку вправо – на табло высвечивается значение оптической плотности.

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ СФ-46

I. Включение спектрофотометра

1. Закрыть фотоэлемент, установив рукоятку 49 переключения шторы в положение ЗАКР, и переключателем 21 установить ширину щели 0,15 нм.
2. Нажать кнопку СЕТЬ, после чего должна загореться индикаторная лампа СЕТЬ, и нажать клавишу ПУСК на клавиатуре МПС, после чего должна высветиться запятая на табло МПС.
3. При установке рычага 34 в положение "Н" лампа накаливания загорается сразу после нажатия кнопки СЕТЬ, при установке рычага 34 в положение "Д" дейтериевая лампа загорается автоматически после минутного прогрева.
4. Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через 30 мин после его включения.
5. Выключение спектрофотометра производить нажатием кнопки СЕТЬ.
6. Стабильная работа дейтериевой лампы обеспечивается через 30 мин после её включения.

II. Определение оптической плотности

1. Включить спектрофотометр.
2. Установить в держатель от одного до трёх исследуемых образцов, в четвёртую позицию держателя может быть установлен контрольный образец.
Установить держатель на каретку в кюветном отделении.
3. Установить требуемую длину волны, вращая рукоятку длин волн в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернётся на большую величину, то вернуть её назад на 5-10 нм и снова подвести к требуемому делению.
4. Снимать показания следует при плотно закрытой крышке кюветного отделения.
Открывать крышку кюветного отделения следует только при установленной в положение ЗАКР рукоятке переключения шторы.
5. Установить рукоятку 49 в положение ЗАКР.

6. Нажать клавишу "Ш(О)", при этом на фотометрическом табло высветится значение сигнала в вольтах, пропорциональное значению темнового тока фотоэлемента.
7. Установить рукояткой 50 НУЛЬ на фотометрическом табло числовое значение в диапазоне от 0,05 до 0,1. Показание с табло следует снимать, нажимая клавишу "Ш(О)" до появления показания, равного предыдущему или отличающегося от предыдущего не более чем на 0,001. Последнее показание заносится в память МПС и остаётся там до следующего нажатия клавиши "Ш(О)".
8. При непродолжительных измерениях, во время которых величина темнового тока не изменяется, можно не вводить эту величину в память МПС при каждом измерении. В этом случае все последующие измерения, начиная со второго, следует производить, начиная с операции, указанной в п.9
9. Установить на пути потока излучения контрольный образец, перемещая каретку рукояткой 40. При отсутствии контрольного образца измерение будет производиться относительно воздуха.
10. Установить рукоятку 49 в положение ОТКР.
11. Нажать клавишу "К(1)" и снять показание с фотометрического табло. Слева на табло высвечивается индекс "I". Показание должно быть в пределах 0,5 – 5,0. При показании меньше 0,5 следует увеличить ширину щели.
- При показании, большем 5,0, на табло высвечивается индекс "II". В этом случае следует уменьшить ширину щели и нажимать клавишу "К(1)" несколько раз до появления показания, равного предыдущему или отличающегося от предыдущего не более чем на 0,001.
12. Нажать клавишу «Д(5)», при этом на фотометрическом табло должно появиться показание $0,000 \pm 0,001$, а слева – индекс "5".
- Если показание имеет другое значение, необходимо ещё раз ввести значение сигнала сравнения, нажав клавишу "К(1)".
13. Установить на пути потока излучения измеряемый образец, перемещая каретку рукояткой 40, нажать клавишу Д(5) и снять показание с фотометрического табло.

Правила работы на флуориметре БИАН – 130

Метод количественного флуоресцентного анализа основан на том, что интенсивность флуоресценции растворов (в некоторых пределах концентраций) прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества.

Для возбуждения флуоресценции обычно используют ближнюю ультрафиолетовую область спектра и измеряют возбужденное излучение в видимой области.

Световой поток, создаваемый источником ультрафиолетового излучения, возбуждает флуоресценцию раствора в кювете. Возбужденное излучение воспринимает фотопреобразователь (фотоумножитель), преобразует его в электрический сигнал и усиливает. С фотоумножителя сигнал поступает на вход измерителя, работающего по принципу электронного потенциометра

Порядок работы:

1. Подключить прибор к электросети.
2. Поставить тумблер в положение «СЕТЬ» на стабилизаторе.
3. Перевести тумблер измерителя в положение «СЕТЬ».
4. Установить нужные первичные и вторичные светофильтры.
5. Ручкой «УСТАНОВКА НУЛЯ» установить стрелку измерителя на «О» (фоновый раствор, положение «x1»), изменяя ширину щели.
6. Заполнить кювету анализируемым раствором, нажать рукоятку «ОБЛУЧЕНИЕ РАСТВОРА» и записать показания измерителя.

Полное название учреждения и структурного
подразделения, в котором проводится исследование....

.....

ул., д. , почт.индекс, город.

тел:, факс: ..

.. ..

ПОДПИСКА

Мне, (ФИО эксперта), (дата начала экспертизы) в соответствии со статьей ... Уголовно-процессуального кодекса Республики Беларусь разъяснены права и обязанности эксперта, предусмотренные статьей ... Уголовно-процессуального кодекса Республики Беларусь.

Об ответственности, установленной законодательными актами, а также об уголовной ответственности за отказ либо уклонение без уважительных причин от исполнения возложенных на меня обязанностей или за дачу заведомо ложного заключения, в соответствии со [статьями ...](#) Уголовного кодекса Республики Беларусь предупрежден.

(ФИО
эксперта)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТА

(дата окончания экспертизы)

№ (заключения)

Эксперт: государственный медицинский судебный эксперт-химик отдела пообласти (ФИО эксперта), имеющий высшее фармацевтическое образование и стаж экспертной работы ... лет, первую квалификационную категорию, ученую степень кандидата наук, по направлению государственного медицинского судебного эксперта (ФИО эксперта), провел судебно-химическую экспертизу крови, почки, от трупа (ФИО), **** года рождения, с целью определения наличия летучих органических соединений.

Обстоятельства дела изложены в постановлении: **.

Экспертиза начата: **.**. .

Экспертиза окончена: **.**. .

ПОСТАВЛЕННЫЙ ПЕРЕД ЭКСПЕРТОМ ВОПРОС

Определение летучих органических соединений.

ПРЕДОСТАВЛЕННЫЕ В РАСПОРЯЖЕНИЕ ЭКСПЕРТА МАТЕРИАЛЫ

1. Копия постановления о назначении судебно-медицинской экспертизы на 1л. в 1экз.
2. Направление на судебно-химическую экспертизу на 1л. в 1экз.
3. Девять емкостей с кровью и внутренними органами из трупа (ФИО), **** года рождения.

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

Описание объекта: (дата начала экспертизы) в отдел доставлены девять полимерных емкостей белого цвета, номинальной вместимостью 0,5л. Емкости закрыты крышками из прозрачного полимерного материала и полимерного материала белого цвета, обтянуты поверх крышек прозрачным полимерным материалом и обвязаны в верхней части полимерным эластичным материалом синего цвета и белыми нитками. Свободные концы ниток вклеены в бумажные бирки с оттиском круглой печати голубого цвета: «*****» и с печатным, выполненным черным красителем, и рукописным, выполненным красителем синего цвета, пояснительным текстом. Визуальным осмотром установлено, что целостность упаковки и опечатывания объектов не нарушены.

В емкости №1, закрытой крышкой из прозрачного полимерного материала, с пояснительным текстом на бирке: «*****» находилось 50 мл крови темно-вишневого цвета, без запаха разложения (см. таблицу фотоснимков, фото 1, 2).

В емкости №2, закрытой крышкой из прозрачного полимерного материала, с пояснительным текстом на бирке: «*****» находилась почка темно-вишневого цвета с включениями жировой ткани, без запаха разложения, массой 138г (см. таблицу фотоснимков, фото).

В емкости №3, закрытой крышкой из прозрачного полимерного материала, с пояснительным текстом на бирке: «*****» находился фрагмент легкого темно-вишневого цвета с черными вкраплениями, без запаха разложения, массой 94г (см. таблицу фотоснимков, фото).

В емкости №4, закрытой крышкой из белого полимерного материала, с пояснительным текстом на бирке: «*****» находился фрагмент головного мозга серо-розового цвета, массой 144г, без запаха разложения (см. таблицу фотоснимков, фото).

В емкости №5, закрытой крышкой из белого полимерного материала, с пояснительным текстом на бирке: «*****» находился фрагмент желудка фиолетово-розового цвета, без запаха разложения, с содержимым темно-коричневого цвета, массой 251г, рН 5-6 по универсальной индикаторной бумаге (см. таблицу фотоснимков, фото).

(Аналогично описывается содержимое всех емкостей, поступивших на судебно-химическую экспертизу).

Объем крови определяли с помощью измерительного цилиндра 2-500-2 (ГОСТ 1770-74). Массу объектов определяли с помощью

лабораторных весов OHAUS ARA 520 (зав.№....., дата поверки - ноябрь 20..). Цвет объектов описывали согласно личному цветовосприятию эксперта при естественном дневном освещении. Перечень и описание предоставленных для экспертизы объектов соответствует таковым в сопроводительных документах. Фотофиксацию внешнего вида, способа упаковки и опечатывания объектов проводили цифровой фотокамерой Canon PowerShot A520.

Химическое исследование:

1. Определение летучих органических веществ методом газовой хроматографии.

1.1. 1 мл крови и 5 мл дистиллированной воды помещали в виалу для парофазного анализа объёмом 22 мл, герметично укупоривали. Виалу переносили в устройство для автоматического дозирования парогазовой фазы (автосамплер) "Agilent 7697A". Условия пробоподготовки в автосемплере - температура нагревателя - 95°C, время экспозиции при данной температуре - 5 минут. Температура дозирующей петли - 100°C, температура подводящей линии - 110°C. Объем парогазовой фазы – 1000 мкл. Пробу анализировали на газовом хроматографе "Agilent 7890B", параллельно на двух капиллярных колонках: DB-1 60 м x 0,32 мм, Df=1 мкм (канал А) и колонка DB-Waxetr 60 м x 0,32 мм, Df=1 мкм (канал В). Условия газохроматографического определения: температура испарителя - 250°C, температура детекторов - 260°C, тип детекторов – пламенно-ионизационный детектор. Режим термостата колонки: начальная температура — 40°C, время экспозиции при данной температуре – 6 минут, нагрев до температуры 100°C со скоростью 10°C/мин, время экспозиции при данной температуре – 1 минута, нагрев до температуры 250°C со скоростью 15°C/мин, время экспозиции при данной температуре – 6 минут. Расход воздуха – 240 мл/мин, расход водорода – 30 мл/мин. Газ-носитель – гелий, режим стабилизации расхода газа-носителя – 3 мл/мин. Разметку хроматограммы выполняли в автоматическом режиме с помощью прикладного программного обеспечения "GC-HSS (offline)" при соотношении сигнал/шум, равном 5:1. Идентификацию проводили по библиотеке файла метода LOS_2018-LOS-TIE.M, наработанной ранее. На колонке DB-1 при указанных режимах идентифицированы пики веществ с временами удерживания 4,204мин, 4,595мин, 4,784мин, 12,527мин, входящие в библиотеку метода как этанол, ацетон (площадь пика - 268 pA*s), изопропанол (площадь пика - 470 pA*s) и толуол (площадь пика - 191 pA*s), соответственно. На колонке DB-Waxetr при указанных режимах идентифицированы пики веществ с временами удерживания 7,025мин, 9,823мин, 10,021мин, 12,469мин, входящие в библиотеку метода как ацетон (площадь пика - 247pA*s), изопропанол (площадь пика - 468 pA*s), этанол и толуол (площадь пика - 189 pA*s), соответственно (см. приложение, файл хроматограмм blood-18.D, рис.1-2, лист 1).

1.2. 1 г головного мозга исследовали, как описано в п.1.1. Идентификацию проводили по библиотеке файла метода LOS_2018-LOS-TIE.M, наработанной ранее. На колонке DB-1 при указанных режимах идентифицированы пики веществ с временами удерживания 4,202мин, 4,595мин, 4,785мин, 12,529мин, входящие в библиотеку метода как

этанол, ацетон, изопропанол и толуол, соответственно. На колонке DB-Waxetr при указанных режимах идентифицированы пики веществ с временами удерживания 7,021мин, 9,828мин, 10,022мин, 12,466мин, входящие в библиотеку метода как ацетон, изопропанол, этанол и толуол, соответственно (см. приложение, файл хроматограмм ..., рис..., лист ..).

1.3 – 1.5 *(описание методик и полученные результаты при исследовании других объектов)*

1.6. 1мл тестовой смеси, содержащей метанол (100мкг/мл), этанол (300мкг/мл), изопропанол (200мкг/мл), пропанол (200мкг/мл), изобутанол (50мкг/мл), бутанол (50мкг/мл), изопентанол (50мкг/мл), пентанол (50мкг/мл), ацетон (100мкг/мл), хлороформ (50 мкг/мл), 1,2-дихлорэтан (10мкг/мл), трихлорэтилен (10мкг/мл), тетрахлорэтилен (10мкг/мл), бензол (5мкг/мл), толуол (5 мкг/мл), о-,м-,п-ксилолы (по 5мкг/мл), нитробензол (10мкг/мл), этилацетат (50мкг/мл), бутилацетат (50мкг/мл), амилацетат (50мкг/мл) и 5 мл воды помещали в виалу для парофазного анализа объёмом 22 мл и исследовали, как изложено в п.1.1. Идентификацию проводили по библиотеке файла метода LOS_2018-LOS-TIE.M, наработанной ранее. На колонке DB-1 по детектору при указанных режимах идентифицированы по временам удерживания пики всех компонентов смеси: метанол (3,620мин), этанол (4,203мин), ацетон (4,598мин - площадь пика – 146рА*s), изопропанол (4,787мин - площадь пика - 207рА*s), пропанол (6,164мин), этилацетат (7,775мин), хлороформ (7,775мин), изобутанол (8,267мин), 1,2-дихлорэтан (8,590мин), бутанол (9,376мин), бензол (9,376мин), тетрахлорметан (9,531мин), трихлорэтилен (10,515мин), изопентанол (11,504мин), пентанол (12,387мин), толуол (12,528мин - площадь пика - 60рА*s), бутилацетат (13,676мин), тетрахлорэтилен (13,873мин), м-ксилол (15,261мин), п-ксилол (15,261мин), о-ксилол (15,762мин), амилацетат (15,939мин), нитробензол (18,790мин). На колонке DB-Waxetr по детектору при указанных режимах идентифицированы по временам удерживания пики всех компонентов смеси: ацетон (7,041мин - площадь пика - 142рА*s), этилацетат (8,737мин), метанол (9,103мин), изопропанол (9,833мин - площадь пика - 204рА*s), этанол (10,025мин), бензол (10,025мин), трихлорэтилен (11,241мин), хлороформ (11,800мин), пропанол (12,369мин), толуол (12,473мин - площадь пика - 23рА*s), бутилацетат (13,086мин), дихлорэтан (13,086мин), изобутанол (13,642мин), п-ксилол (14,520мин), бутанол (14,641мин), м-ксилол (14,641мин), амилацетат (15,095мин), о-ксилол (15,509мин), изопентанол (16,039мин), пентанол (16,671мин), нитробензол (22,405мин) (см. приложение, файл хроматограмм ..., рис..., лист ..).

1.7. Количественное определение ацетона и толуола в крови.

1.7.1. Градуировочные графики строили по стандартным водным растворам, содержащим ацетон с концентрацией 100 мкг/мл, 250 мкг/мл, 500 мкг/мл, 750 мкг/мл, 1000 мкг/мл (приготовление стандартных водных растворов ацетона – см. приложение, таблица 1, лист 5) и по стандартным водным растворам, содержащим толуол с концентрацией 5 мкг/мл, 10 мкг/мл, 20 мкг/мл, 50 мкг/мл, 100 мкг/мл (приготовление стандартных

водных растворов толуола – см. приложение, таблица .., лист ..). 1 мл стандартного водного раствора, содержащего ацетон, 1 мл стандартного водного раствора, содержащего толуол, 1 мл раствора метилэтилкетона с концентрацией 200 мкг/мл (внутренний стандарт при определении ацетона), 1 мл раствора этилбензола с концентрацией 20 мкг/мл (внутренний стандарт при определении толуола) и 2 мл воды помещали в вials для парофазного анализа объемом 22 мл, герметично укупоривали. Вials переносили в устройство для автоматического дозирования парогазовой фазы (автосемплер) "Agilent 7697A" и исследовали на газовом хроматографе "Agilent 7890B" на колонке DB-1, как изложено в п.1.1 (см. приложение, таблица .. лист ..). Для определения ацетона уравнение градуировочного графика вида: $C = f * S(\text{acetone})/S(\text{MEK})$, где C – концентрация ацетона в крови, мкг/мл, f – фактор чувствительности, $S(\text{acetone})$ – площадь пика ацетона, $pA*s$, $S(\text{MEK})$ – площадь пика метилэтилкетона, $pA*s$, строили с помощью ПО EXCEL (см. приложение, рис..., лист ..). Фактор чувствительности составил 321,48 ($R^2 = 0,9995$). Для определения толуола уравнение градуировочного графика вида: $C = f * S(\text{toluol})/S(\text{ethylbenzol})$, где C – концентрация толуола в крови, мкг/мл, f – фактор чувствительности, $S(\text{toluol})$ – площадь пика толуола, $pA*s$, $S(\text{ethylbenzol})$ – площадь пика этилбензола, $pA*s$, строили с помощью ПО EXCEL (см. приложение, рис..., лист ..). Фактор чувствительности составил 29,559 ($R^2 = 0,9865$).

1.7.2. 1 мл крови, 1 мл раствора метилэтилкетона с концентрацией 200 мкг/мл (внутренний стандарт при определении ацетона), 1 мл раствора этилбензола с концентрацией 20 мкг/мл (внутренний стандарт при определении толуола) и 3 мл воды помещали в вials для парофазного анализа объемом 22 мл, герметично укупоривали. Вials переносили в устройство для автоматического дозирования парогазовой фазы (автосамплер) "Agilent 7697A" и исследовали на газовом хроматографе "Agilent 7890B" на колонке DB-1, как изложено в п.1.1. При указанных режимах идентифицированы пики с временами удерживания 4,596мин, 4,786мин, 7,038мин, 12,530мин и 15,067мин, зарегистрированные в библиотеке метода как ацетон (площадь пика 503,12

A*s

), изопропанол, метилэтилкетон (площадь пика 149,10

A*s

), толуол (площадь пика 354,51

A*s

) и этилбензол (площадь пика 398,43

A*s

), соответственно (см. приложение, хроматограмма bl-1.D, рис..., лист ..). Концентрацию ацетона в крови рассчитывали по градуировочному графику, построенному по п.1.7.1. Концентрация ацетона в крови составила 1085 мкг/мл (см. приложение, таблица .., лист ..). Концентрацию толуола в крови рассчитывали по градуировочному графику, построенному по п.1.7.1. Концентрация толуола в крови составила 26 мкг/мл (см. приложение, таблица .., лист ..). При повторном исследовании крови – при указанных режимах идентифицированы пики с временами удерживания 4,596мин, 4,786мин, 7,038мин, 12,529мин и 15,067мин, зарегистрированные в библиотеке метода как ацетон (площадь пика 467,82

A*s

), изопропанол, метилэтилкетон (площадь пика 136,64

A*s

), толуол (площадь пика 256,15

A*s

) и этилбензол (площадь пика 335,73

A*s

), соответственно (см. приложение,

хроматограмма ..., рис..., лист ..). Концентрацию ацетона в крови рассчитывали по градуировочному графику, построенному по п.1.7.1. Концентрация ацетона в крови составила 1101 мкг/мл (см. приложение, таблица .., лист ..). Концентрацию толуола в крови рассчитывали по градуировочному графику, построенному по п.1.7.1. Концентрация толуола в крови составила 23 мкг/мл (см. приложение, таблица .., лист ..). Среднее значение содержания ацетона в крови составило 1093 мкг/мл. Среднее значение содержания толуола в крови составило 25 мкг/мл.

2. Исследование на наличие формальдегида.

Во внутреннюю камеру устройств для микродиффузии помещали по 3 мл раствора сульфита натрия (19 г/л). Во внешнюю камеру устройства для микродиффузии №1 помещали 6 мл воды дистиллированной, устройства №2 - 3 мл воды дистиллированной и 3 мл раствора формальдегида с концентрацией 4 мкг/мл, устройства №3 – 3 мл воды дистиллированной и 3 мл раствора формальдегида с концентрацией 30 мкг/мл, устройства №4 – 3 мл воды дистиллированной и 3 г гомогената тонкого кишечника, устройства №5 - 3 мл воды дистиллированной и 3 г гомогената желудка, устройства №6 - 3 мл воды дистиллированной и 3 мл крови. Во все внешние камеры добавляли по 100 мкл раствора серной кислоты с концентрацией 100 г/л. Приборы закрывали крышками и ставили в термостат при температуре 60°C на 4 часа. По 1 мл жидкости из внутренних камер устройств для микродиффузии переносили в пробирки с нумерацией, соответствующей нумерации устройств для микродиффузии и добавляли сначала по 0,2 мл раствора хромотроповой кислоты (5 г/л) и затем по 3 мл концентрированной серной кислоты. Растворы перемешивали. В пробирках №.. и №.. появилась красно-фиолетовая окраска. В пробирках №.., №.., №.. и №.. окраски не обнаружено.

При проведении экспертизы применялось следующее испытательное оборудование и средства измерения: 1) Посуда мерная лабораторная стеклянная (ГОСТ 1770-74). 2) Весы электронные лабораторные “Sartorius CP225D” (заводской номер....., дата поверки ...). 3) Дозатор пипеточный “Ленпипет” 100-1000мкл (заводской номер ..., дата поверки ...). 4) Хроматограф газовый “Agilent 7890B” с парогазовой приставкой “Agilent 7697A” (заводской номер, дата поверки ...). 6) Хроматограф газовый “Кристалл 2000М” ДТП ½ (заводской номер, дата поверки ...).

В процессе проведения экспертизы израсходовано 8мл крови, 2г головного мозга, 2г легкого, 2г желудка, 2г почки. Емкости с остатками объектов упакованы и опечатаны печатью «*****». Емкости переданы в архив биоматериала (срок хранения 1 год со дня окончания экспертизы).

Информационные источники, использованные при проведении экспертизы:

1. Приказ №
2. Приказ №
3. МР Определение летучих органических веществ методом газовой хроматографии. Город, год.

4. МУ. Определение формальдегида в биологическом материале.
Город, год.

5. Winek's Drug & Chemical Blood-Level Data 2001 (Токсический уровень ацетона в крови составляет 200-300 мкг/мл, летальный уровень ацетона в крови составляет 550 мкг/мл, токсический уровень изопропанола в крови составляет 400 мкг/мл, летальный уровень изопропанола в крови составляет 1500 мкг/мл, летальный уровень толуола в крови составляет 10 мкг/мл).

ВЫВОДЫ

На основании результатов судебно-химической экспертизы объектов из трупа (ФИО), **** года рождения, следует:

1. В крови, головном мозге, почке, желудке и, исследованных отдельно, обнаружены этанол, изопропанол, ацетон и толуол, не обнаружены метанол, пропанол, изобутанол, бутанол, изопентанол, пентанол, дихлорэтан, хлороформ, трихлорэтилен, перхлорэтилен, тетрахлорметан, бензол, этилацетат, бутилацетат, амилацетат, орто-ксилол, пара-ксилол, мета-ксилол, нитробензол; содержание изопропанола в крови составило ... мкг/мл; содержание ацетона в крови составило мкг/мл; содержание толуола в крови составило ... мкг/мл.

2. В крови, тонком кишечнике и....., исследованных отдельно, не обнаружен формальдегид.

Приложение: на ... л., в 1 экз.

Государственный медицинский
судебный эксперт-химик

(ФИО)

фамилия(тел)
дата

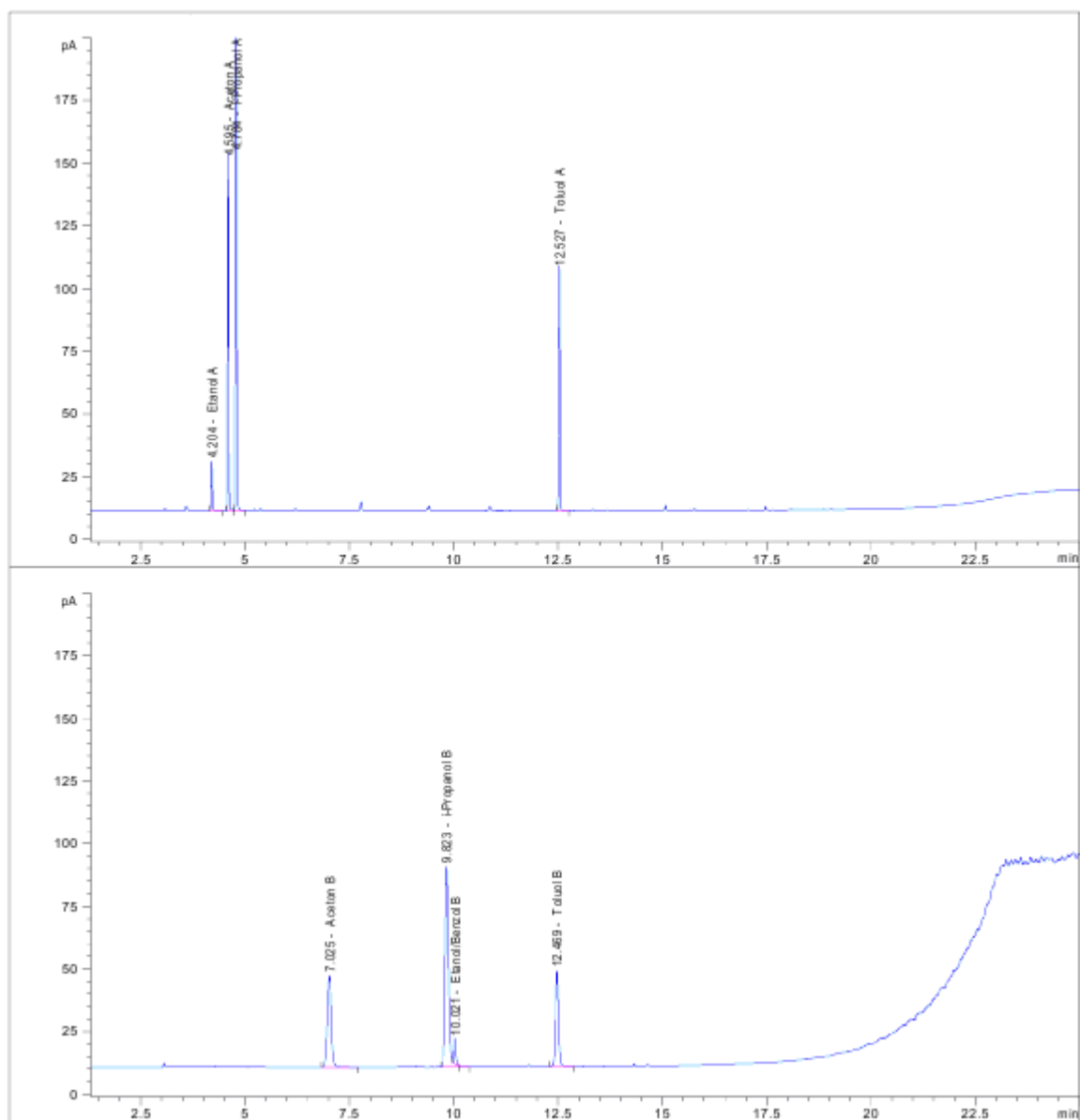


Рис. 1. Хроматограммы ГЖХ исследования крови

Государственный медицинский
судебный эксперт-химик

(ФИО эксперта)

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mkg/ml]	Grp	Name
3.597		-	-	-		Metanol A
4.204	BB	39.88274	8.28510e-3	3.30432e-1		Etanol A
4.595	BB	268.42322	5.78301e-2	15.52295		Aceton A
4.784	BB	470.85379	5.12028e-3	2.41090		i-Propanol A
6.133		-	-	-		Propanol A
7.170		-	-	-		
7.770		-	-	-		CHCl3/EthylAc A
8.250		-	-	-		i-Butanol A
8.600		-	-	-		Dichlorethan A
9.371		-	-	-		Benzol A/Butanol
9.381		-	-	-		Benzol A/Butanol
9.526		-	-	-		CCl4 A
10.514		-	-	-		Trichlorethylen A
11.503		-	-	-		i-Pentanol A
12.376		-	-	-		Pentanol A
12.527	BB	191.79921	1.83344e-1	35.16525		Toluol A
13.673		-	-	-		Butylacetat A
13.874		-	-	-		Perchlorethylen A
15.279		-	-	-		p-xylol/m-xylol A
15.776		-	-	-		o-xylol A
15.930		-	-	-		Amylacetat A
18.790		-	-	-		Nitrobenzol A

Signal 2: FID2 B, Back Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mkg/ml]	Grp	Name
7.025	BB	247.69800	5.77135e-2	14.29552		Aceton B
8.431		-	-	-		CCl4 B
8.807		-	-	-		Ethylacetate B
9.185		-	-	-		Metanol B
9.823	BV R	468.22546	5.07419e-3	2.37587		i-Propanol B
10.021	VB T	29.25355	0.00000	0.00000		Etanol/Benzol B
10.196		-	-	-		Benzol B
11.363		-	-	-		Trichlorethylen B
11.963		-	-	-		CHCl3 B
12.091		-	-	-		Perchlorethylen B
12.273		-	-	-		Propanol B
12.469	BB	189.15002	1.77338e-1	33.54343		Toluol B
13.212		-	-	-		Butylacetat B/Dichlorethan
13.750		-	-	-		i-Butanol B
14.562		-	-	-		p-xylol B
14.800		-	-	-		Butanol/m-xylol B
15.230		-	-	-		Amylacetat B
15.654		-	-	-		o-xylol B
15.816		-	-	-		i-Pentanol B
16.500		-	-	-		Pentanol B
22.400		-	-	-		Nitrobenzol B

Рис. 2. Результаты ГЖХ исследования крови

Государственный медицинский
судебный эксперт-химик

(ФИО эксперта)

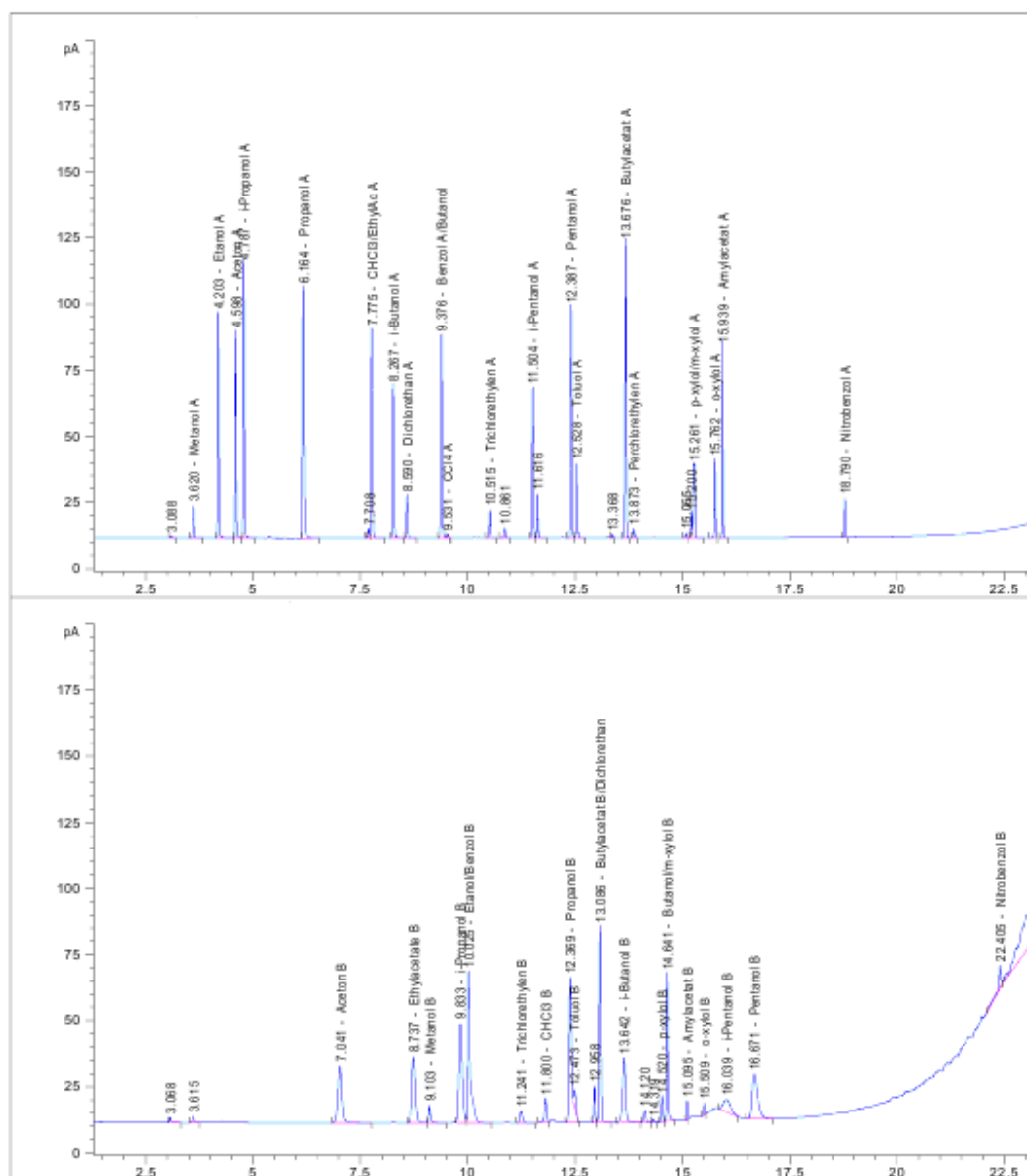


Рис. 7. Хроматограммы ГЖХ исследования тестовой смеси

Государственный медицинский
судебный эксперт-химик

(ФИО эксперта)

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mkg/ml]	Grp	Name
3.620	BB	24.65563	6.26675e-2	1.54511		Metanol A
4.203	BB	166.32307	8.28510e-3	1.37800		Etanol A
4.598	BB	146.00464	5.78301e-2	8.44347		Aceton A
4.787	BB	207.68816	5.12028e-3	1.06342		i-Propanol A
6.164	BB	224.89061	0.00000	0.00000		Propanol A
7.170		-	-	-		
7.775	VB R	185.56746	2.39862	445.10593		CHCl3/EthylAc A
8.267	BB	127.77972	0.00000	0.00000		i-Butanol A
8.590	BB	33.18421	5.64273e-1	18.72496		Dichlorethan A
9.371		-	-	-		Benzol A/Butanol
9.376	BV R	167.30225	8.15921e-3	1.36505		Benzol A/Butanol
9.531	VB T	2.61564	2.18108	5.70494		CCl4 A
10.515	BB	20.78262	9.51824e-1	19.78139		Trichlorethylen A
11.504	BV	108.34504	2.52295e-3	2.73349e-1		i-Pentanol A
12.387	BV	167.72845	0.00000	0.00000		Pentanol A
12.528	VB	60.64706	1.83344e-1	11.11928		Toluol A
13.676	BB	206.55760	4.91978e-1	101.62187		Butylacetat A
13.873	BB	6.39115	2.35757	15.06756		Perchlorethylen A
15.261	VB R	88.42104	1.88033e-1	16.62606		p-xyloл/m-xyloл A
15.762	BB	48.81421	3.63012e-1	17.72015		o-xyloл A
15.939	BB	117.28381	5.38173e-1	63.11897		Amylacetat A
18.790	BB	21.35913	1.09806	23.45351		Nitrobenzol A

Signal 2: FID2 B, Back Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mkg/ml]	Grp	Name
7.041	BB	142.15985	5.77135e-2	8.20454		Aceton B
8.431		-	-	-		CCl4 B
8.737	BV	136.36664	4.89765e-1	66.78760		Ethylacetate B
9.103	VB	20.13612	1.83105e-1	3.68702		Metanol B
9.833	BV	204.29207	5.07419e-3	1.03662		i-Propanol B
10.025	VB	227.84483	0.00000	0.00000		Etanol/Benzol B
10.196		-	-	-		Benzol B
11.241	BB	18.74460	2.72513e-1	5.10815		Trichlorethylen B
11.800	BB	31.10666	2.97000	92.38662		CHCl3 B
12.091		-	-	-		Perchlorethylen B
12.369	BV R	238.61929	0.00000	0.00000		Propanol B
12.473	VB T	23.60316	1.77338e-1	4.18573		Toluol B
13.086	VB	198.66824	4.25056e-1	84.44517		Butylacetat B/Dichlorethan
13.642	BB	117.08067	0.00000	0.00000		i-Butanol B
14.520	BB	24.38554	5.89296e-1	14.37031		p-xyloл B
14.641	BB	115.48544	8.12705e-3	9.38556e-1		Butanol/m-xyloл B
15.095	BB	15.05614	5.38983e-1	8.11501		Amylacetat B
15.509	BB	9.85088	0.00000	0.00000		o-xyloл B
16.039	BB	55.76524	1.99353e-3	1.11169e-1		i-Pentanol B
16.671	BB	155.92795	0.00000	0.00000		Pentanol B
22.405	BB	28.55930	1.04977	29.98066		Nitrobenzol B

Рис. 8. Результаты ГЖХ исследования тестовой смеси

Государственный медицинский
судебный эксперт-химик

(ФИО эксперта)

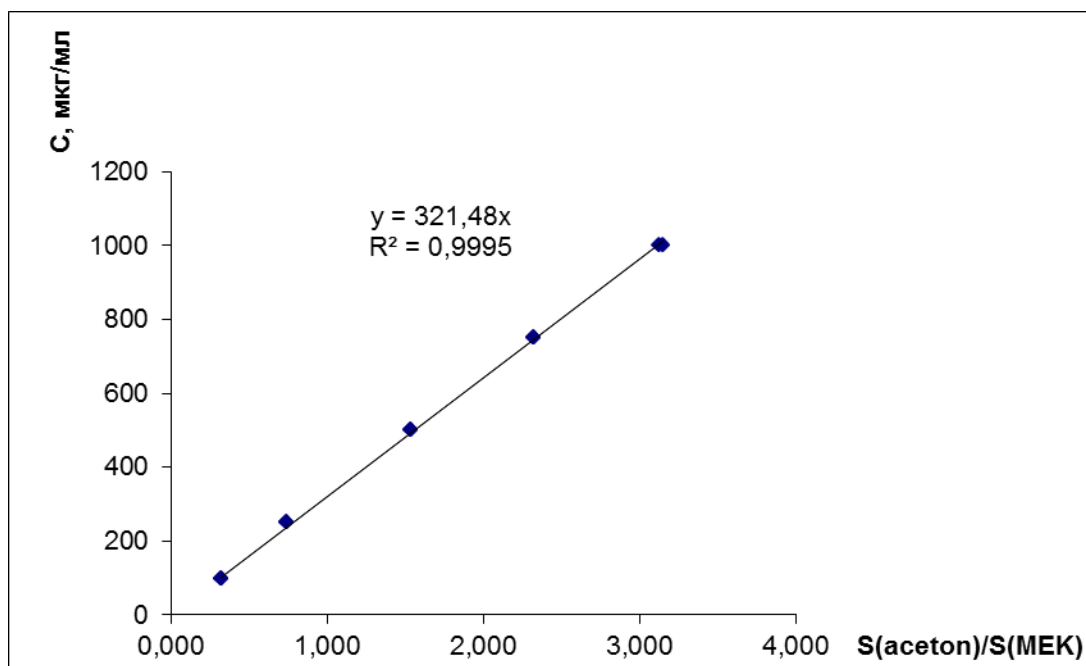


Рис. 9: Градуировочный график для количественного определения ацетона (ПГФ, колонка, ДИП, внутренний стандарт – водный растворс концентрациеймкг/мл)

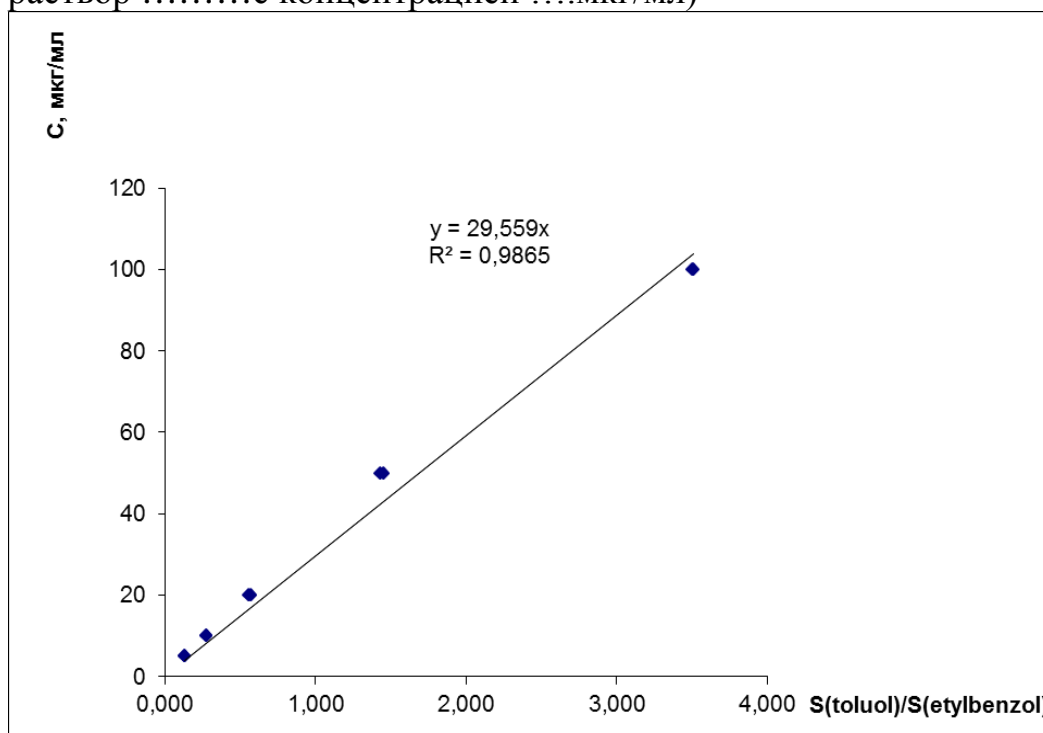
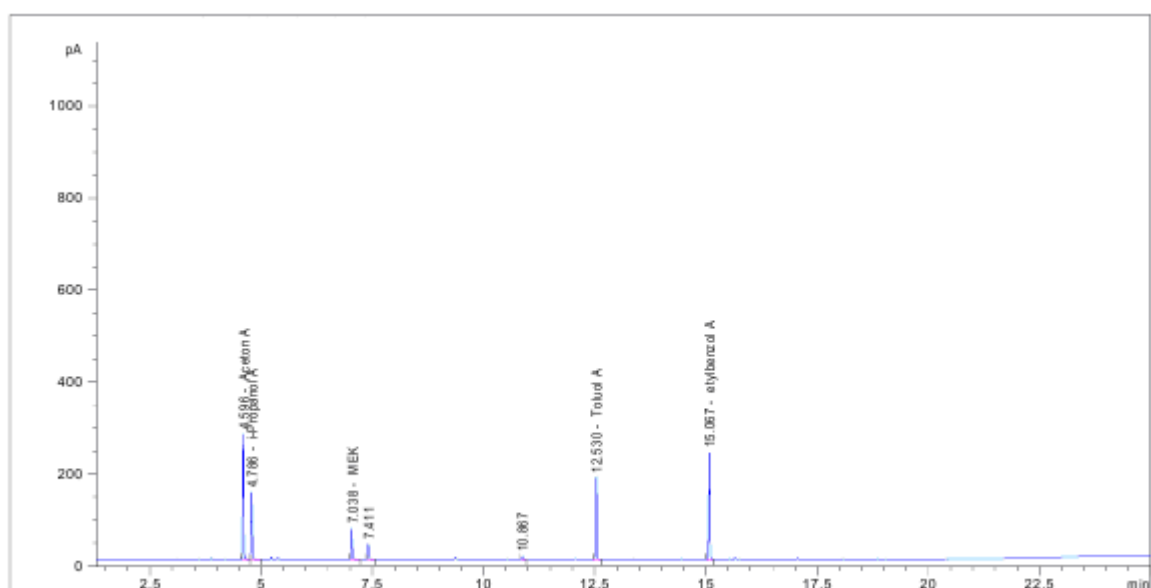


Рис. 10: Градуировочный график для количественного определения толуола (ПГФ, колонка, ДИП, внутренний стандарт – водный раствор с концентрациеймкг/мл)

Государственный медицинский
судебный эксперт-химик

(ФИО эксперта)



RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mkg/ml]	Grp	Name
3.597	-	-	-	-	-	Metanol A
4.177	-	-	-	-	-	Etanol A
4.596	BB	503.12439	5.78301e-2	29.09575	-	Aceton A
4.786	BB	286.79745	5.12028e-3	1.46848	-	i-Propanol A
6.133	-	-	-	-	-	Propanol A
7.038	BB	149.10396	2.49770	372.41638	-	MEK
7.770	-	-	-	-	-	CHCl3/EthylAc A
8.250	-	-	-	-	-	i-Butanol A
8.600	-	-	-	-	-	Dichlorethan A
9.381	-	-	-	-	-	Benzol A/Butanol
9.381	-	-	-	-	-	Benzol A/Butanol
9.526	-	-	-	-	-	CCl4 A
10.514	-	-	-	-	-	Trichlorethylen A
11.503	-	-	-	-	-	i-Pentanol A
12.376	-	-	-	-	-	Pentanol A
12.530	BB	354.51538	1.83344e-1	64.99830	-	Toluol A
13.673	-	-	-	-	-	Butylacetat A
13.840	-	-	-	-	-	Perchlorethylen A
15.067	BB	398.43323	0.00000	0.00000	-	etylbenzol A
15.279	-	-	-	-	-	p-xylol/m-xylol A
15.776	-	-	-	-	-	o-xylol A
15.930	-	-	-	-	-	Amylacetat A
18.790	-	-	-	-	-	Nitrobenzol A

Рис. 11: Хроматограмма количественного определения ацетона и толуола в крови методом ГЖХ

Государственный медицинский
судебный эксперт-химик

(ФИО эксперта)

Полное название учреждения и структурного
подразделения, в котором проводится исследование....

ул., д. ..., индекс, г.

тел: , факс:

ПОДПИСКА

Мне, Фамилия И.О., (дата начала экспертизы) в соответствии со
статьей ... Уголовно-процессуального кодекса Республики Беларусь
разъяснены права и обязанности эксперта, предусмотренные статьей ...
Уголовно-процессуального кодекса Республики Беларусь.

Об ответственности, установленной законодательными актами, а
также об уголовной ответственности за отказ либо уклонение без
уважительных причин от исполнения возложенных на меня обязанностей
или за дачу заведомо ложного заключения, в соответствии со [статьями](#)
..... Уголовного кодекса Республики Беларусь предупрежден.

(Фамилия,
инициалы)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТА

(дата сдачи заключения)

№ (заключения)

Эксперт: государственный медицинский судебный эксперт-химик
отдела (Фамилия, имя, отчество), имеющий высшее
фармацевтическое образование и стаж экспертной работы ... лет, первую
квалификационную категорию, ученую степень кандидата наук, по
направлению от (дата) (экспертиза №.....) государственного
медицинского судебного эксперта отдела Государственного
комитета судебных экспертиз Республики Беларусь по области
(фамилия, инициалы эксперта), провел судебно-химическую экспертизу
крови неустановленного мужчины с целью определения наличия
карбоксигемоглобина.

Обстоятельства дела: "Обнаружен после ДТП"

Экспертиза начата: (дата начала исследования)

Экспертиза окончена: (дата окончания исследования)

ПОСТАВЛЕННЫЙ ПЕРЕД ЭКСПЕРТОМ ВОПРОС

Определение наличия и концентрации карбоксигемоглобина

ПРЕДОСТАВЛЕННЫЕ В РАСПОРЯЖЕНИЕ ЭКСПЕРТА МАТЕРИАЛЫ

Копия постановления о назначении судебно-медицинской
экспертизы, направление на судебно-химическую экспертизу, флакон с
биожидкостью (кровь).

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

Описание объекта: (дата начала исследования) в отдел доставлен флакон из стеклодрота номинальной емкостью 10 мл. Горловина флакона закупорена стандартной резиновой пробкой, сверху обтянута фрагментом эластичного полимерного материала синего цвета, обвязана нитью белого цвета, концы которой вклеены в бумажную бирку с круглым оттиском печати синего цвета: "....." и пояснительным текстом: «.....». Визуальным осмотром установлено, что целостность упаковки и опечатывание объекта не нарушены. Во флаконе находилась кровь темно-красного цвета без запаха разложения. Флакон заполнен под пробку (см. фото 1, 2 таблицы фотоснимков). Цвет объекта описывали согласно личному цветовосприятию эксперта при естественном дневном освещении. Описание предоставленного для экспертизы объекта соответствует таковому в сопроводительных документах.

Химическое исследование:

1. 0,2 мл крови исследуемой крови помещали в химическую пробирку, прибавляли 0,8 мл воды очищенной и 3 мл 3% свежеприготовленного раствора танина. Пробирку встряхивали в течение 30 с. Наблюдали образование осадка красного цвета, который не изменил свою окраску в течение 5 часов. Аналогичное исследование производилось с контрольной кровью, взятой у донора. При этом выпал осадок коричневого цвета, который не изменил своего цвета в течение 5 часов.

2. 0,5 мл исследуемой крови помещали в пробирку и прибавляли 0,5 мл 30% раствора формалина. Пробирку встряхивали в течение 30 с. Наблюдали изменение окраски крови до красного цвета. Аналогичное исследование проводилось с контрольной кровью, взятой у донора. Наблюдали изменение окраски до темно-коричневого цвета.

3. 0,5 мл крови разводили 0,1% раствором гидроксида аммония в мерной колбе емкостью 100 мл и доводили объем до метки 0,1% раствором гидроксида аммония. Полученный раствор фильтровали и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре CARY-50 в кювете с толщиной слоя 1 см, в интервале длин волн 600-510 нм, режим сканирования Baseline correction-Medium (раствор A_0) (см. приложение, рис.1, лист 1). К 5 мл этого раствора прибавляли 3-5 миллиграммов натрия дитионита, перемешивали, после измеряли оптическую плотность этого раствора как описано выше (раствор А) (см. приложение, рис..., лист ..). 10 мл раствора крови насыщали монооксидом углерода в течение 10 минут. Затем добавляли 3-5 миллиграмм дитионита натрия, перемешивали и снова насыщали монооксидом углерода в течение 5 мин. После чего измеряли оптическую плотность этого раствора как описано выше (раствор Б) (см. приложение, рис..., лист ..). Спектры поглощения растворов A_0 , А и Б представлены на рис... приложения

(лист ..). Максимумы абсорбции для растворов А₀, А и Б указаны в таблице (см. приложение, рис., лист ..).

Процентное содержание карбоксигемоглобина рассчитывали по формуле:

$$\% \text{ HbCO} = (\text{Р-р A531 нм} - \text{Р-р A583 нм}) / (\text{Р-р B531 нм} - \text{Р-р B583 нм}) \times 100\% =$$

$$(0,7748-0,5815)/(0,9879-0,5304) \times 100\% = \dots \%$$

Фотофиксацию способа упаковки и опечатывания объекта экспертизы проводили цифровой фотокамерой Canon PowerShot A520.

В процессе производства экспертизы израсходовано 1,3 мл крови. Флакон с остатками объекта упакован и опечатан печатью «Для экспертиз №2 Управление». Флакон передан в архив биоматериала (срок хранения 1 год со дня окончания экспертизы).

Информационные источники, использованные при производстве экспертизы:

1. МР. Определение карбоксигемоглобина в крови трупов. Город, год.

ВЫВОДЫ

На основании результатов судебно-химической экспертизы крови неустановленного мужчины, следует: в крови обнаружен карбоксигемоглобин в концентрации ...%.

Приложение: на л., в 1 экз.

Государственный медицинский
судебный эксперт-химик
фамилия.

Инициалы,

Фамилия, телефон
Дата.

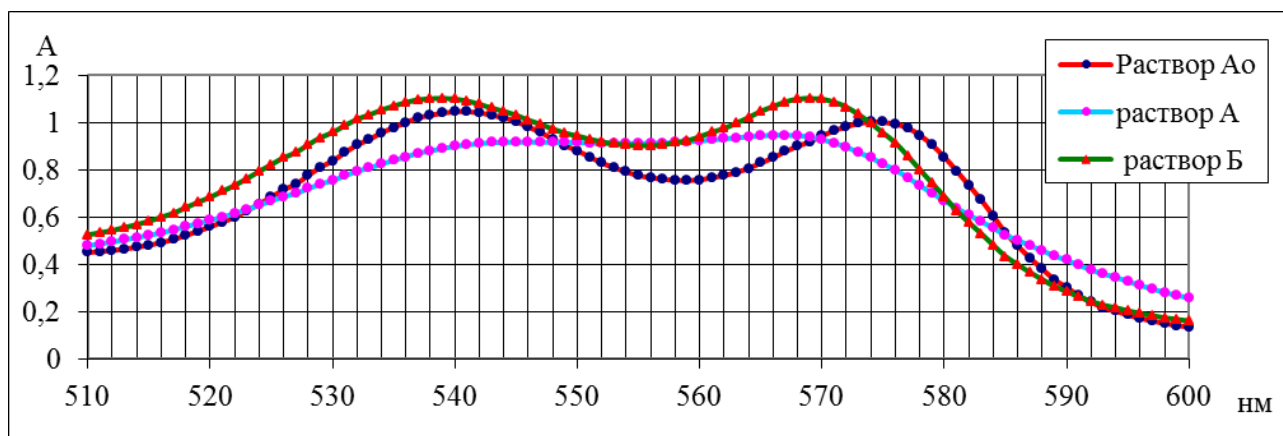


Рис. 1: Спектры поглощения растворов A_0 , А и Б.

	λ , нм	Оптическая плотность	λ , нм	Оптическая Плотность
A_0	541	1,0473	574	1,0034
А	546	0,9186	567	0,9475
Б	539	1,1039	569	1,1028

Таблица 5: Максимумы абсорбции спектров поглощения растворов A_0 , А и Б.

Государственный медицинский судебный
эксперт-химик

И.О. Фамилия

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВОВ ДЛЯ ХИМИКО - ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Бромная вода.

3 г брома и 100 мл воды вносят в склянку с притертой пробкой. Смесь интенсивно взбалтывают и оставляют на несколько часов для разделения слоев жидкостей. Верхний прозрачный слой жидкости сливают в склянку из оранжевого стекла с притертой пробкой. Реактив сохраняют в защищенном от света месте.

2. Бумага иодидкрахмальная.

Небольшое количество рисового или картофельного крахмала перемешивают с небольшим количеством воды. Полученную суспензию малыми порциями вливают в кипящую воду, перемешивают стеклянной палочкой и продолжают кипятить до получения прозрачного раствора. К охлажденному раствору крахмала прибавляют немного иодида калия. Полученным раствором пропитывают полоски фильтровальной бумаги, которые затем высушивают.

3. Бумага, пропитанная ацетатом свинца.

К 5%-му раствору ацетата свинца прибавляют 5%-й раствор гидроксида натрия до растворения образующегося осадка. В полученный раствор на 1—2 мин погружают полоски фильтровальной бумаги, которые затем высушивают на воздухе.

4. Бумага, пропитанная раствором бромиды или хлорида ртути (II).

Кусочки фильтровальной бумаги пропитывают 5%-м спиртовым раствором бромиды или хлорида ртути (II). Бумагу высушивают при комнатной температуре (в вытяжном шкафу) и сохраняют в склянке с притертой пробкой в темном прохладном месте (срок годности 1 месяц).

5. Вата, пропитанная раствором ацетата свинца.

К 10 г основного ацетата свинца прибавляют 100 мл воды и по каплям уксусную кислоту до получения прозрачного или слегка опалесцирующего раствора. Полученным раствором смачивают гигроскопическую вату и высушивают на воздухе (вату сохраняют в склянке с притертой пробкой).

7. Гипохлорит натрия.

Для приготовления гипохлорита натрия применяют несколько способов:

а) в ступку вносят 20 г хлорной извести, прибавляют 100 мл холодной воды и хорошо смешивают, затем прибавляют 500 мл 5%-го раствора карбоната натрия. Жидкость перемешивают и оставляют на некоторое время. Прозрачную жидкость сливают с осадка и фильтруют.

б) через 5%-й раствор гидроксида натрия пропускают газообразный хлор до насыщения раствора этим газом.

8. Дитизон (раствор в хлороформе или в четыреххлористом углероде).

Дитизон (дифенилтиокарбазон) в воде практически нерастворим. Легко растворяется в органических растворителях.

Дитизон может содержать примеси дифенилтиокарбадиазона (продукт окисления дитизона), дитизонатов некоторых металлов и других веществ. Окраска этих примесей мешает обнаружению ионов металлов с помощью дитизона. Поэтому перед приготовлением раствора дитизона его подвергают очистке.

В 150 мл хлороформа или четыреххлористого углерода растворяют 0,2 г дитизона и через 5—10 мин фильтруют. Фильтрат собирают в делительную воронку вместимостью 500 мл, прибавляют 50 мл 3 М раствора аммиака и взбалтывают. При этом водный слой, содержащий аммонийную соль дитизона, приобретает желтую или оранжевую окраску, а хлороформный слой, в котором содержится дифенилтиокарбадиазон, — коричневую или красно-бурую окраску. Отделяют водную фазу от хлороформного слоя и взбалтывают ее с новыми порциями хлороформа до тех пор, пока водный слой не будет иметь неизменяющуюся желтую окраску. Затем отделяют водную фазу и к ней (при охлаждении льдом) прибавляют 2—3 г аскорбиновой кислоты и 2 М раствор серной кислоты до $\text{pH} = 3\ldots 4$. Выделившийся дитизон из водной фазы несколько раз экстрагируют хлороформом (по 15 мл). Экстракцию дитизона новыми порциями хлороформа проводят до тех пор, пока последняя хлороформная вытяжка не перестанет окрашиваться в зеленый цвет. После этого хлороформные вытяжки соединяют и доводят их хлороформом до 200 мл. Этот раствор, содержащий 0,1 % дитизона, имеет зеленую окраску. Его сохраняют в холодном месте в склянке из темного стекла. На поверхность хлороформного раствора дитизона наносят слой 0,1 М раствора серной кислоты толщиной 0,5 см.

9. Диэтилдитиокарбамат свинца (раствор в хлороформе).

К 0,5 г ацетата свинца прибавляют воду до его растворения. К полученному раствору прибавляют 25 мл 10 %-го раствора нитрата калия. Смесь растворов переносят в делительную воронку и прибавляют 50 мл 1 % -го раствора диэтилдитиокарбамата аммония (или натрия). Содержимое делительной воронки несколько раз взбалтывают с новыми порциями хлороформа (по 50 мл) до тех пор, пока осадок не растворится и не перейдет полностью из водной фазы в хлороформный слой. Полученные хлороформные вытяжки соединяют, доводят хлороформом до 250 мл, фильтруют и применяют в качестве реактива.

10. Диэтилдитиокарбамат серебра (раствор в пиридине).

3 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 200 мл воды. К этому раствору прибавляют 50 мл 7%-го раствора нитрата серебра. Выпавший желтый осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Из этого осадка готовят 0,5%-й раствор в пиридине. Раствор сохраняют в прохладном месте в склянке из темного стекла (срок годности 10 суток).

11. Иодид меди (I) (суспензия).

21,2 г иодида калия растворяют в 100 мл воды и к раствору прибавляют 100 мл 16%-го раствора сульфата меди (II). Образовавшийся осадок иодида меди (I) отстаивают, а затем осторожно сливают жидкость. Осадок несколько раз взбалтывают с водой, затем с 1 М раствором сульфата натрия и снова с водой. Осадок, отмытый от иода, промывают насыщенным раствором сульфата натрия для коагуляции частичек этого осадка. Жидкость с осадка переносят на бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают водой, а затем переносят в цилиндр, прибавляют 100 мл воды и взбалтывают. Суспензию иодида меди (I) сохраняют в склянке из темного стекла.

12. Кобальтинитрит натрия (раствор).

В 50 мл воды растворяют 23 г нитрита натрия. К этому раствору прибавляют 3 г нитрата кобальта (III), 20 мл 5 М раствора уксусной кислоты, а затем воду до 100 мл. Полученный раствор оставляют на сутки, затем фильтруют. Реактив используют свежеприготовленным.

13. β -Нафтол (раствор).

В 40 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия растворяют 2 г β -нафтола и прибавляют воду до 100 мл. Используют свежеприготовленный раствор.

14. Нитрат меди (аммиачный раствор).

1 г нитрата меди (I) и 4 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в небольшом объеме воды, прибавляют 5 мл 20%-го раствора аммиака. Жидкость взбалтывают до обесцвечивания и прибавляют воду до 50 мл.

15. Пиридин свежеперегнанный.

В пиридине могут быть примеси, мешающие обнаружению и количественному определению ряда веществ с помощью этого реактива. Для очистки пиридина от примесей применяется несколько способов. Пиридин в течение суток настаивают с гранулами гидроксида калия. После этого пиридин сливают в высушенную колбу аппарата для перегонки жидкостей. В эту колбу прибавляют оксид бария и отгоняют пиридин на глицериновой бане. Отогнанный пиридин сохраняют в склянках с притертой пробкой.

16. Пиридин-роданидный реактив.

Этот реактив представляет собой смесь равных объемов 50 %-го водного раствора пиридина и 20 %-го водного раствора роданида аммония.

17. Реактив Грисса.

Для получения реактива Грисса готовят 2 раствора: 1 %-й раствор сульфаниловой кислоты в 30 %-м растворе уксусной кислоты (раствор А) и 0,1 %-й раствор α -нафтиламина в 30 %-м растворе уксусной кислоты (раствор Б). Перед употреблением смешивают равные объемы растворов А и Б.

18. Реактив Миллона.

Этот реактив представляет собой смесь нитратов ртути (I) и ртути (II), которая содержит примесь азотистой кислоты. Известно несколько способов приготовления реактива Миллона:

а) 10 г нитрата ртути (I) растворяют в 8,5 мл концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор разбавляют двойным объемом воды;

б) 10 г металлической ртути растворяют в 15 мл концентрированной азотной кислоты и прибавляют 30 мл воды. Прозрачный раствор сливают и применяют в качестве реактива.

19. Реактив Нesslera.

В 50 мл воды растворяют 50 г иодида калия. К полученному раствору при постоянном перемешивании прибавляют насыщенный раствор хлорида ртути (II) (6 г хлорида ртути (II) в 100 мл воды) до появления осадка иодида ртути. Затем прибавляют 200 мл 6 М раствора гидроксида калия и воду до 500 мл. Реактив сохраняют в темном месте.

20. Реактив Фелинга.

а) 34,66 г перекристаллизованного сульфата меди (пентагидрат) растворяют в воде, подкисленной 2—3 каплями разбавленной серной кислоты, и прибавляют воду до 500 мл (раствор А). Затем к 173 г сегнетовой соли прибавляют 50 г гидроксида натрия и растворяют в 400 мл воды. Этот раствор доводят водой до 500 мл (раствор Б). Перед употреблением смешивают равные объемы растворов А и Б;

б) 7 г сульфата меди (пентагидрат) растворяют в 100 мл воды. К полученному раствору прибавляют раствор, содержащий 14 г гидроксида натрия и 36 г сегнетовой соли в 100 мл воды.

21. Реактив Фолина-Чиокальто. К 100 г вольфрамата натрия прибавляют воду до растворения (раствор А), к 25 г молибдата натрия прибавляют воду до растворения (раствор Б). Растворы А и Б смешивают и прибавляют воду до 700 мл. Жидкость переносят в колбу вместимостью 1500 мл и прибавляют 50 мл 85 % раствора фосфорной кислоты и 100 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Колбу закрывают пробкой, снабженной обратным холодильником, и содержимое колбы кипятят в течение 10 ч. Жидкость охлаждают, прибавляют 150 г сульфата лития, 50 мл дистиллированной воды и 3-5 капель брома. Затем жидкость в колбе кипятят без холодильника в течение 15 мин (удаление избытка брома). Жидкость охлаждают и переносят в колбу вместимостью 1000 мл и разбавляют водой до метки. Раствор взбалтывают и фильтруют. Фильтрат помещают в склянку из темного стекла с притертой пробкой и хранят в холодном месте. Реактив пригоден к употреблению в течение нескольких месяцев. Перед употреблением реактив разбавляют водой (1:0).

22. Сернистая кислота (раствор).

Раствор сернистой кислоты готовят непосредственно перед употреблением. Через холодную воду пропускают ток оксида серы (IV), который получают в специальном аппарате при взаимодействии серной кислоты с сульфитом натрия. Полученный раствор разбавляют водой в 5-10 раз.

23. Тетрароданомеркурат (II) аммония.

Смешивают 5 г хлорида ртути (II) и 5 г роданида аммония и полученную смесь растворяют в 60 мл воды.

24. Фуксинсернистая кислота (раствор).

а) 0,2 г химически чистого основного фуксина растворяют в 120 мл горячей воды. После охлаждения раствора к нему прибавляют 6 г безводного сульфита натрия, растворенного в 20 мл воды, и 4 мл хлороводородной кислоты (пл. 1,18). Затем раствор доводят водой до 200 мл и фильтруют. Профильтрованную жидкость переносят в склянку из темного стекла с притертой пробкой. Реактив должен быть бесцветным или слабо-желтоватого цвета;

б) через 0,1 % раствор фуксина пропускают ток оксида серы (IV) до обесцвечивания жидкости.

25. Цинк «купрированный».

Цинк, не содержащий мышьяка, промывают водой и высушивают на воздухе. Затем на несколько секунд (до потемнения) его опускают в 0,05%-й раствор сульфата меди. После этого цинк промывают водой и высушивают на воздухе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
ЧЕТВЕРТЫЙ КУРС. ВОСЬМОЙ СЕМЕСТР.....	5
РАЗДЕЛ 1. Общие вопросы токсикологической химии.....	6
Занятие № 1. Введение в химико-токсикологический анализ. Организация проведения судебно-химической экспертизы.....	7
РАЗДЕЛ 2. Вещества, изолируемые методом минерализации.....	8
Занятие № 2. Методы минерализации биоматериала.....	9
Занятие № 3. Реакции качественного обнаружения «металлических» токсикантов.....	13
Занятие № 4. Методы изолирования, обнаружения и количественного определения «металлических» токсикантов.....	30
Занятие № 5. Решение ситуационных задач по теме: «Металлические» токсиканты.....	30
Занятие № 6. Анализ минерализата дробным методом.....	37
Занятие № 7. Количественный анализ минерализата.....	37
Занятие № 8. Оформление заключения эксперта.....	41
Занятие № 9. Коллоквиум по теме: Организация судебно-медицинской экспертизы. Химико-токсикологический анализ «металлических» токсикантов.....	43
РАЗДЕЛ 3. Вещества, изолируемые перегонкой с водяным паром.....	45
Занятие № 10. Группа веществ, изолируемых из биоматериала перегонкой с водяным паром.....	46
Занятие № 11. Решение ситуационных задач по теме: «Летучие» токсиканты.....	67
Занятие № 12. Изолирование «летучих» токсикантов методом перегонки с водяным паром.....	69
Занятие № 13. Анализ дистиллята химическим методом.....	71
Занятие № 14. Газохроматографическое определение «летучих» токсикантов.....	72
Занятие № 15. Составление заключения эксперта по результатам определения «летучих» токсикантов.....	81
Занятие № 16. Коллоквиум по теме: «Летучие» токсиканты.....	81
РАЗДЕЛ 4. Вещества, определяемые непосредственно в биоматериале.....	83
Занятие № 17. Методы обнаружения и количественного определения карбоксигемоглобина в крови.....	84
РАЗДЕЛ 5. Вещества, изолируемые экстракцией водой, и требующие особых способов изолирования.....	87
Занятие № 18. Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых экстракцией водой. Вещества, требующие особых методов изолирования.....	88
Занятие № 19. Основные методы детоксикации организма при острых отравлениях.....	91

ЛИТЕРАТУРА.....	94
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	95
Правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории.....	96
Токсикологические характеристики некоторых элементов... ..	103
Общие и частные методы изолирования «летучих» токсикантов.....	114
Правила работы на фотометре, спектрофотометре и флуориметре .	116
Образец оформления заключения эксперта.....	121
Приготовление реактивов для химико-токсикологического анализа..	138